Hayati KILIÇ
10.2.1973

ÖMER BAYIN

KİMYA

LİSE — III

FEN KOLU

İllî Eğitim Bakanlığınca Lise Üçüncü Sınıf Fen
olu için ders kitabı olarak kabul edilmiştir.

İSTANBUL — 1972

Baskı : 12

NURGÖK
Matbaacılık ve Ticaret Kollektif Şirketi
Ankara Cad., No. 15, İSTANBUL - 1972

İÇİNDEKİLER

ORGANİK KİMYA

LİSE III FEN KOLU

ALİFATİK KARBON BİLEŞİKLERİ
BÖLÜM : I

	Sayfa No.
Organik kimya hakkında genel bilgi	9
Organik ve organize cisimler	10
Karbon elementinin özellikleri	11
Hidrokarbonlar ve bunların sınıflandırılması	17
a) Alkanlar (parafinler) : Metan, kloroform, iyodoform, karbon tetraklorür	22
b) Alkenler (olefinler) : Etilen, brometilen	26
c) Alkinler: Asetilen	30
Kauçuk, doğal kauçuk, sentetik kauçuk (Buna kauçuğu, Neopren kauçuğu)	34
a) Kauçuğun vulkanize edilmesi ve kauçuğun önemi	37
Bölüm I, alıştırma ve inceleme soruları, problemler	38

BÖLÜM : II

Yakacağın tarifi ve sınıflandırılması	39
Katı yakacaklar: a) Doğal olanlar; odun, turb, linyit, taşkömürü, antrasit	39
b) Yapma olanlar : Odun kömürü, sömikok, kok, briket	39
Akaryakıtlar : a) Doğal olanlar; petrol ve ürünleri, gazyağı, b) Yapma olanlar: Krakink ürünleri, hidrojenleme ve kataliz ürünleri	43
Benzinin özellikleri, oktan derecesi	49
Türkiye'de petrol (okuma parçası)	50
Gaz yakacaklar : a) Doğal olanlar; yer gazları	52
b) Yapma olanlar :	52
1 — Jeneratör gazı	52
2 — Su gazı	53
3 — Havagazı	54
4 — Karışık gaz	55
c) Zonguldak Sömikok Fabrikası (okuma parçası)	55
d) Karabük Kok Fabrikası (okuma parçası)	56
Alev: Alevin mahiyeti ve rengi	58
a) Bunzen beki ve alevinin kısımları	59
b) Mum alevinin kısımları	60
Bölüm : II, alıştırma ve inceleme soruları	60

BÖLÜM : III

	Sayfa No.
Alkoller, sınıflandırılması ve genel özellikleri	61
a) Metil alkol	66
b) Etil alkol ve alkolik mayalanma, ispirto elde edilişi	67
c) İzomeri	72
d) Çok değerli alkoller : 1 — Glikol, 2 — Gliserin	73
Eterler ve eterlerin elde edilişleri	76
a) Adi eter : özellikleri ve kullanılışı :	76
Bolüm : III, alıştırma ve inceleme soruları, problemler	79

BÖLÜM : IV

Aldehitler	80
a) Formaldehit	83
b) Aset aldehit	85
Ketonlar	87
a) Aseton	88
Bölüm : IV, alıştırma ve inceleme soruları	89

Bölüm : V

Bir değerli organik asitler (yağ asitleri)	90
a) Formik asit	93
b) Asetik asit	94
c) Bütirik asit, palmitik asit, stearik asit	95
ç) Oleik asit, linol asidi	97
İki değerli organik asitler : Okzalik asit	97
Bir ve çok değerli oksi - asitler :	97
a) Karbonik asit ve üre	99
b) Süt asidi	101
c) Optikce aktiflik ve optik izomeri	103
ç) Malik asit, tartarik asit	105
d) Sitrik asit	106
Bölüm : V, alıştırma ve inceleme soruları	106

BÖLÜM : VI

Esterler ve esterler hakkında genel bilgi	107
a) Organik asitlerin esterleri : Etil asetat, izo - amil asetat, ananas esteri ve balmumu	108

	Sayfa No.
Yağlar, özellikleri, bitkisel ve hayvansal yağlar	110
a) Margarin ve hidrojenlenmiş yağ	112
b) Mumlar	112
Sabun ve sabun endüstrisi (okuma parçası)	113
Kuruyan yağlar, yağlı boyalar ve vernikler	115
Bölüm : VI, alıştırma ve inceleme soruları	116

BÖLÜM : VII

Karbon hidratlar hakkında genel bilgi	117
Monosakkaritler	118
a) Glikoz (üzüm şekeri, dekstroz)	118
b) Levüloz (meyve şekeri, früktoz)	120
Disakkaritler	120
a) Sakkaroz (kamış şekeri)	121
b) Şeker pancarından şeker elde edilişi	122
c) Laktoz (süt şekeri), maltoz (malt şekeri), selobiyoz (selüloz şekeri)	123
ç) Şeker fabrikalarımız (okuma parçası)	124
Polisakkaritler	130
a) Nişasta : 1 — Özellikleri, 2 — Elde edilişi, 3 — Nişastanın besin değeri, 4 — Özümleme ve faydaları, 5 — Nişasta dekstrini, 6 — Glikojen	130 / 131
b) Selüloz : 1 — Bulunuşu, 2 — Elde edilişi	133
c) Kâğıt ve kâğıt endüstrisi	134
Türkiyede Selüloz ve Kâğıt Endüstrisi (okuma parçası)	136
ç) Selülozdan elde edilen yapma maddeler (okuma parçası) : 1 — Selüloz trinitrat, 2 — Selüloit, 3 — Merserize pamuk, 4 — Selon, 5 — Selofan, 6 — Nitrolâk	137
d) Yapma ipek : 1 — Selüloz nitrat ipeği, 2 — Selüloz asetat ipeği, 3 — Bakır ipeği, 4 — Viskos ipeği ve naylon	140
Sümerbank'ın Gemlik Yapma İpek ve Selüloz Yünü Fabrikası (okuma parçası)	143
e) Türkiye'de iplik ve dokuma endüstrisi (okuma parçası)	145
Bölüm : VII, alıştırma ve inceleme soruları, problemler	146

BÖLÜM : VIII

Aminler	147
Amitler	148
Amino asitler	149
Proteinler	151
Bölüm : VIII, alıştırma ve inceleme soruları	153

AROMATİK KARBON BİLEŞİKLERİ

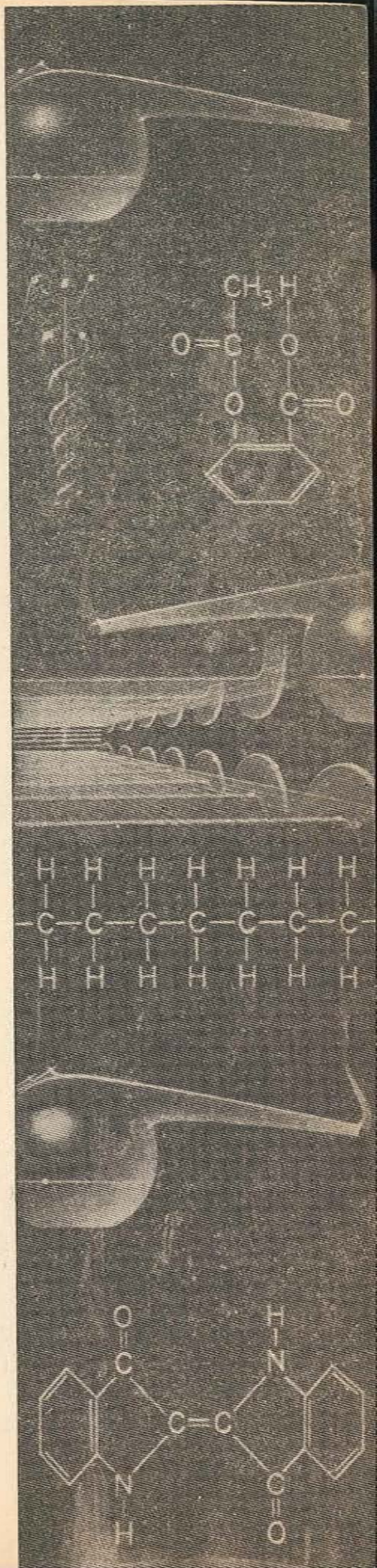
BÖLÜM : IX

	Sayfa No.
Aromatik hidrokarbonlar ve taşkömürü	154
Taşkömürü katranının damıtılması	155
Benzen (Benzol)	157
a) Elde edilişi	157
b) Özellikleri ve kullanılışı	157
c) Benzenin yapısı	158
ç) Benzen bileşikleri	160
d) Diğer aromatik hidrokarbonlar : 1 — Toluen, 2 — Ksilen	161
e) Naftalin, antrasen	162
Aromatik nitro ve amino bileşikleri	164
a) Nitrobenzen, dinitrobenzen ve trinitrotoluen	164
Fenoller	168
a) Bir değerli fenoller : 1 — Fenik asit, 2 — Krezoller, 3 — Pikrikasit	168
b) İki ve üç değerli fenoller hakkında kısa bilgi	170
Aromatik alkoller, aldehitler ve asitler :	171
a) Benzil alkol	171
b) Benzil aldehit	172
c) Benzoik asit	173
ç) Fitalitik asit	174
d) Salisilik asit	174
e) Gallik asit	175
f) Tanen (tannin) ve sepi maddesi olarak kullanılması	176
g) Deri imali ve dibağlama	177
Bölüm : IX, alıştırma ve inceleme soruları, problemler	177

BÖLÜM : X

Plastikler: Genel bilgi	179
a) Fenol reçinesi (bakalit)	179
b) Kazein reçinesi (galalit)	181
c) Üre reçinesi ve vinil bileşikleri	181
Organik kimya terimleri sözlüğü	182
Uluslararası atom ağırlıkları çizelgesi	184

ORGANİK KİMYA



BÖLÜM 1

ORGANİK KİMYANIN TANIMI, SINIFLANDIRILMASI VE HİDROKARBONLAR

1.1 Giriş.

Canlı organizmalar (varlıklar) tarafından sentez edilen bileşiklerin tam analizleri yapılacak olursa, C, H, O ve çok defa da N elementlerinden meydana gelmiş oldukları görülür [*].

Bu gibi bileşikler yakılırsa daima CO_2, su buharı ve bazılarında N_2 (azot) gazı da meydana gelir. Eskiden kimyacılar teşekkül etmiş olan bu CO_2, H_2O ve N_2 gazından tersinir bir reaksiyonla eski bileşikleri elde etmek istemişlerdir. Fakat, bütün çalışmalarına rağmen başarı gösteremediler. Bu başarısızlıkları üzerine bu gibi maddelerin sentezlerinin ancak, canlı organizmalarda bulunan ve mahiyeti bilinmeyen, *hayat kuvveti* denilen esrarengiz bir kuvvet tarafından yapıldığını ve laboratuvarlarda sentez yolu ile elde edilemiyeceklerini kabul ettiler ve yapıları bilinmeyen bu gibi maddelerin incelenmesini kolaylaştırmak için bir grup altında topladılar. Bu grup kimyasına, sadece canlı organizmalar tarafından yapılan maddeleri ihtiva ettiğinden *organik kimya* adını verdiler.

(Şekil : 1)
Fredirik Völer

1828 yılında Alman kimyacısı *Fredirik Völer* (Friedrich Wöhler - Şekil : 1), potasyum siyanürü, PbO_2 (kurşun-4-oksit) ile ısıtarak;

$$KCN + PbO_2 \rightarrow \underset{\text{potasyum siyanat}}{\underline{KCNO}} + PbO$$

potasyum siyanata dönüştürdü. Meydana gelen potasyum siyanat eriyiğini, amonyum sulfat $(NH_4)_2SO_4$ eriyiği ile çift bozunmaya uğratarak;

$$2KCNO + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{amonyum siyanat}}{\underline{2NH_4CNO}} + K_2SO_4$$

[*] Bazı bileşiklerin yapısında halojenürler, As, S v.b. gibi elementler de vardır.

denklemi gereğince amonyum siyanatı elde etti. Yukarıda görüldüğü gibi tamamiyle inorganik bileşiklerden elde edilen ve tamamiyle inorganik bir tuz olan, amonyum siyanatı kuru kuruya ısıtarak;

$$NH_4CNO \rightarrow \underset{\text{üre}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C=O}\;\;\overset{|}{NH_2}}$$

organik bir madde olan *üreyi* elde etti. Bunun üzerine yukarıdaki düşünceler değişti. Bütün kimyacılar, bir organik maddenin laboratuvarda sentezi üzerine, diğer organik maddelerin de laboratuvarlarda sentez yolu ile elde edilebileceklerini düşünerek çalışmalara başladılar. Bu arada 1856 yılından sonra, bu konu üzerinde çalışan *Bertole (Bertholet)*, potasyum hidroksit üzerinden karbon monoksit gazı geçirmekle;

$$KOH + CO \rightarrow H-COOK \quad \text{(Potasyum formiyat)}$$

Potasyum formiyatı, az sonra C_2H_2 (asetilen)'i elektriksel yay (ark) yardımıyle elementlerinden elde etti.

$$2C + H_2 \rightarrow C_2H_2 \quad \text{(Asetilen)}$$

Takibeden yıllar içerisinde her gün kimyacılar tarafından yüzlerce organik madde sentezi yapıldı. Ve organik bileşikler için de, inorganik kimyaya ait kanunların aynen uygulanabileceği gösterilerek kimyayı yukarıda anlatılan düşünce şekline göre *Organik* ve *İnorganik* kimya diye ikiye ayırmanın doğru olmadığı belirtildi.

Sadece, organik diyebileceğimiz karbon bileşiklerinin hemen hemen hepsi moleküllerden ibarettir. İyonlarına ayrılmazlar. Bu bakımdan inorganik bileşiklerden yapı ve özellik bakımından çok farklıdırlar. Dolayısıyle, çalışma metotları da inorganik kimyadakinden değişiktir. Sonra; sayıları bugün bir milyonu geçmektedir. Yani, diğer elementlerin bileşiklerinin toplu sayısından çok fazladır. Bu itibarla, bu gibi bileşiklerin incelenmesini kolaylaştırmak için bir sınıf altında toplanmaları gerekir. Bir sınıf altında incelenen bu gibi bileşikler kimyasına, eskiden kalma bir alışkanlığın devamı olarak yine *organik kimya* denir.

1.2 Organize Cisimler.

Çeşitli organik bileşiklerin meydana getirdiği karışımlar olup, belirli bir formülleri ve belirli bir fiziksel özellikleri yoktur. Örneğin: Et, kan. süt, ağaç v.b. gibi. Laboratuvarda yapılamazlar.

1.3 Organik Bileşiklerde C, H ve Azot Elementlerinin Aranması.

DENEY: Toz şeker, bir parça siyah bakır - 2 - oksitle karıştırılarak deney tüp içerisine konur. Ve tüp alttan ısıtılır. Bir gaz çıkışı olur. Çıkan bu gaz, bir çıkış borusu ile kireç suyuna gönderilirse kireç suyu bulanır (Neden?). Böylece çıkan gazda CO_2 in ve dolayısıyle, organik bileşikte de, C elementinin varlığı anlaşılır.

Gerçekten, bozunan organik madde, bakır - 2 - oksit tarafından oksitlenerek karbonu, CO_2 haline gelir.

DENEY: Yukarıdaki deney yapıldıktan sonra, çıkış borusu incelenirse; su zerrecikleri görülür. Bundan da maddemizde, H elementinin varlığı anlaşılır. (Deneyde kullanılan tüp ve boruların kuru olmasına dikkat edilmelidir.) Çünkü, bozunma esnasında maddenin hidrojeni, CuO tarafından oksitlenerek, su buharı haline getirilir. Ve tüpün soğuk yüzeylerinde su zerrecikleri halinde yoğunlaşır.

DENEY: Bir tüp içerisine kıl parçaları koyup, üzerine sodyum hidroksit katılarak kuvvetlice ısıtılırsa, amonyak gazı meydana gelir. Bu da keskin kokusu ve turnusol kâğıdına etkisi ile anlaşılır.

Amonyakta, azot elementi bulunduğundan, organik maddemizde de azot elementi vardır denir. Ve bu deney organik maddelerde azot aranmasında kullanılır.

1.4 Karbon Elementinin Özellikleri.

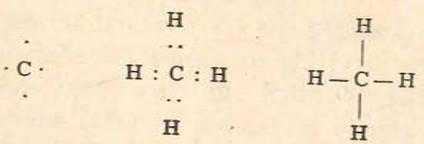
Karbonatlar, CO, CO_2 ve diğer birkaç karbon bileşiği hariç geri kalan karbon bileşiklerinin hepsi organik kimyaya dahildir. 103 elementin 102 tanesini inorganik kimyada, sadece «C» elementini de organik kimyada incelemek ilk bakışta yadırganabilir. Fakat «C» elementi diğer elementlerden çok farklı özellikler gösterir. Periyodik sistemin IV A grubu elementidir. Atom numarası 6 dır. Çekirdeğinde 6 proton bulunduğu için, çekirdeğinin etrafında dönen 6 tane de elektronu vardır. Bu elektronlardan dördü dış yörüngelerde dönerler. Bilindiği gibi elementler, elektron alarak veya elektron vererek bulunduğu periyodun (devrin) sonundaki soygaz (asal gaz) ın elektron sistemine benzemeye çalışırlar. Her soygazın dış yörüngesinde sekiz elektron bulunur. Bundan dolayı karbon da dış yörüngelerinde bulunan elektron sayısını 8'e çıkarmak ister. Fakat, karbon atomu bu işi beklenildiği gibi elektron alarak veya vererek yapmaz. Elektron ihtiyacını, (Lise I. Bölüm 6 da etraflıca açıklandığı üzere) kovalent bağlar teşkiliyle başka atomların elektronlarını ortaklaşmak suretiyle sağlar. Bu başka atom, herhangi bir ametal olabileceği gibi,

diğer bir karbon atomu da olabilir. Bunun için, her karbon atomunun dış yörüngesindeki bir elektron, diğer bir karbon atomunun dış yörüngesindeki bir elektronla ortaklaşır. Bir karbon atomu 4 elektronunu, diğer atomların 4 elektronu ile ortaklaşırsa kendisini soygaz sistemine benzetmiş olur, dış yörüngedeki elektronlar bir nokta ile gösterilecek olursa,

yukarıdaki semboller ortaklanmamış, ortaklanmış ve başka karbon atomlarıyle elektronlarını ortaklaşmış olan karbon atomlarını göstermektedir.

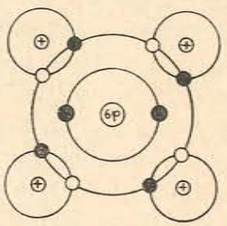
Elektronlarını 4 karbon atomuyle ortaklaşmış olan karbon atomunun çevresinde bulunan karbon atomları da şüphesiz, diğer elektronlarını başka karbon atomlarının elektronlarıyle ortaklaşırlar. Ortak iki elektron bir bağ (—) şeklinde gösterilir. Buna göre, karbon atomlarının 4 bağı vardır. Birbirine dört bağ ile bağlanarak, karbon şebekelerini yaparlar. Daha önce de ifade edildiği gibi, karbon atomları, elektronlarını yalnız birbirleriyle değil, aynı zamanda diğer birçok ametal atomlarıyle veya atom grupları ile de ortaklaşarak kovalent bağlar teşkiliyle apolar organik bileşikleri yaparlar.

Eğer bir karbon atomu, 4 elektronunun her birini, hidrojen atomunun bir elektronu ile ortaklaşırsa, organik bileşiklerin yapı bakımından en basiti olan metan (CH_4) bileşiği türer. Aşağıda, metanın açık formülüyle, molekül modeli görülmektedir.



karbon atomu

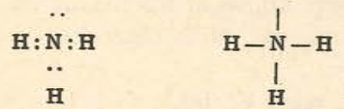
metanın formülü



metanın molekül modeli

Karbon atomları arasında ortaklanmış iki elektronun her ikisi de aynı derecede her iki karbon atomuna ait olduğundan, karbonlar arası bağlar çok sağlamdır. Buna göre, bağlanma imkânları sonsuz olduğundan, karbon elementinin tek başına meydana getirdiği bileşiklerinin sayısı bir

milyonu geçer. Ve 102 elementin meydana getirdiği bileşiklerin sayısından çok fazladır. (Sayfa: 10) da anlatılanlar göz önüne alınarak, bu bileşiklerin karbon kimyası adı altında ayrı incelenmeleri zorunluğu kendiliğinden meydana çıkar. Diğer ametaller de kendi aralarında bağlar teşkil ederler. Örneğin: Amonyağın bağlar sistemi:

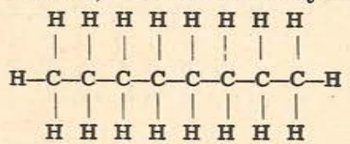


şeklinde gösterilir. Ancak, azot ile hidrojen arasında ortaklaşılan iki elektron daha çok azota aittir. Onun için azota negatif değerli nazarı ile bakılır. Bağ çok zayıftır. Azot - azot arasındaki bağlar da aynı nedenle zayıf olduğundan bağlanma imkânları sınırlıdır.

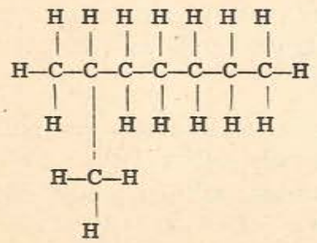
1.5 Karbon Elementinin Çok Sayıda Bileşik Yapmasının İki Önemli Nedeni Daha Vardır.

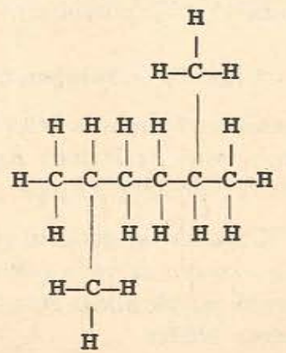
1°. Karbon atomları birbirine tek bağlarla bağlandığı gibi, çift (iki) ve üç bağ ile de bağlanabilir.

2°. Organik bir bileşiği meydana getiren atomlar uzayda çok çeşitli şekilde sıralanabilir. Aynı atomlardan yapılmış organik bir bileşik örneğin, 8 karbon ile 18 hidrojen atomundan yapılmış, C_8H_{18} formülüyle gösterilen *oktan* molekülünde, atomlarının uzaydaki dizilişi;



yukarıda gösterildiği şekilde uzun zincir halinde dallanmamış bir molekül olabileceği gibi, aşağıda gösterildiği üzere dallanmış moleküller halinde de olabilir.

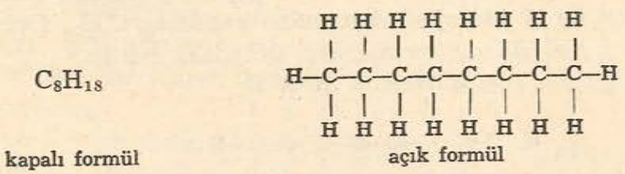




Oktan için yukarıdakilerine benzer şekilde 18 çeşitli molekül geliştirmek mümkündür. Her molekül, özellikleri birbirinden pek az farklı ayrı ayrı maddelerdir. İşte, oktanda olduğu gibi, aynı molekül formülüyle gösterilen fakat, atomlarının uzaydaki dizilişleri birbirinden farklı maddelere *izomer maddeler* denir. İzomeri konusu ileride daha etraflıca incelenmiştir. Her izomer madde ayrı kimyasal bir madde olduğundan, haliyle karbon bileşiklerinin sayısı da çok fazla olmaktadır.

1.6 Kapalı Formül, Açık Formül.

İnorganik kimyada NaCl formülü yemek tuzunu, H_2SO_4 formülü sülfürik asiti gösterir. Fakat, C_8H_{18} formülü daha önce açıklandığı gibi, sadece, bir maddeyi göstermez. 18 türlü izomeri vardır. Bu bakımdan, C_8H_{18} formülünün hangi izomerini gösterdiği kestirilemez. Bundan dolayı organik kimyada bir maddenin iki türlü formülü vardır. Bir maddenin molekülünde bulunan atomların sadece sayılarını gösteren formüle *molekül formülü* veya *kapalı formül* denir. Moleküldeki atomların sayılarıyle beraber, onların uzaydaki diziliş, bağlanış şekillerini de gösteren formüle *açık formül* veya *yapı (strüktür) formülü* denir.



Yukarıda, oktanın kapalı formülü ile izomerlerinden birinin açık formülü gösterilmektedir. Bir maddeyi, ancak, onun açık formülü tam olarak ifade edebildiği dikkate alınarak, organik kimya çalışmalarında daima açık formüller kullanılmalıdır.

1.7 Organik ve İnorganik Bileşikler Arasındaki Farklar.

Organik ve inorganik bileşikler, kimyanın temel kanunlarına uyarlar. Bununla beraber aralarında bazı farklar vardır. Bunlardan önemli olanları aşağıda maddeler halinde gösterilmiştir:

1 — Organik bileşiklerin çoğu suda erimezler. Halbuki inorganik bileşiklerin ekserisi az veya çok olmak üzere suda erirler. Organik bileşikler de genel olarak alkol, eter, kloroform, karbon sülfür v.b. gibi organik eritkenlerde erirler.

2 — Organik bileşikler ısıtılırsa, inorganik bileşiklere nazaran kolaylıkla bozunurlar. Örneğin, inorganik bir bileşik olan yemek tuzu ısıtılırsa bir şey olmaz. Ancak, çok yüksek sıcaklıkta buharlaşır. Halbuki, organik bir bileşik olan şeker ısıtılırsa hemen bozunur. Sonra, inorganik bileşikler yanmaz. Fakat, organik bileşiklerin çoğu yanar.

3 — Organik tepkimeler (reaksiyonlar), inorganik tepkimelere göre çok yavaş olur. Organik tepkimelerin tamamlanabilmesi için ekseriya saatlerin, bazen günlerin geçmesi gereklidir.

4 — Organik bileşiklerin çoğu, atomları birbirine kovalent bağlarla bağlanmış apolar moleküllerden ibarettir. Halbuki, inorganik bileşiklerin çoğu polar veya iyon bileşikleridir.

1.8 Organik Kimyanın Sınıflandırılması.

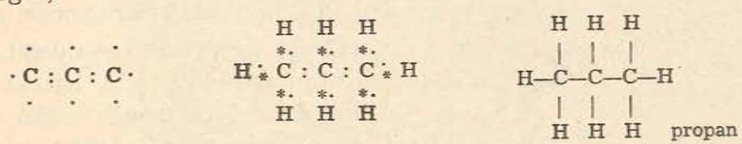
Yukarıda da ifade edildiği üzere, karbon atomları birbirine sağlam bir şekilde kovalent bağlarla bağlanırlar. Bağlanma imkânı sonsuz olduğundan bu bağlanmalardan, büyük karbon şebekeleri türer. Eğer karbon atomları birbirine, bağlarının normal doğrultularında bağlanırsa, zincir şeklinde elmas şebekesi meydana gelir. Şayet 6 karbonlu, altıgen biçiminde halkalar teşkil edecek şekilde birbirine bağlanırsa, grafit şebekesi meydana gelir (bk. Lise II Fen). İki türlü karbon şebekesi olduğuna göre, organik bileşiklerin karbon iskeleti de ya elmas şebekesine veya grafit şebekesine benzer. Bu bakımdan organik bileşikler iki ana gruba ayrılır:

1 — Alifatik bileşikler,

2 — Aromatik bileşikler.

1 — Alifatik bileşikler: Karbon iskeleti elmas şebekesine benzeyen bileşiklerdir. Elmas şebekesine benzeyen herhangi bir karbon iskeletinde, karbon atomlarının dış yörüngelerinde henüz ortaklanmamış bulunan elektronların, hidrojen, ametaller veya çeşitli köklerin elektronları ile ortaklaşması sonucu alifatik bileşikler türer.

Örneğin;



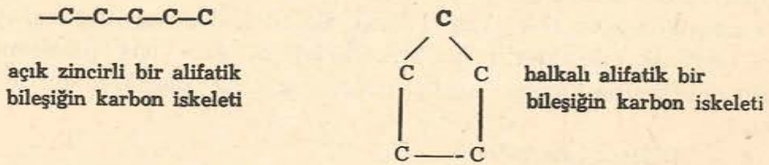
[*] Her atomun elektronları birbirinin aynıdır. Fakat, ortaklaşmada, belli olsun düşüncesiyle farklı atomlardan birinin elektronları genellikle (·) nokta ile gösterilirken, diğerininki (*) küçük bir yıldız ile gösterilir.

Sahife: 15 deki denklemde görüldüğü gibi, üç karbonlu bir iskelet; hidrojen ile doyurulursa, alifatik bileşiklerden *propan* türer. Alifatik bileşiklerde, karbon atomları birbirine tek bağ ile bağlanabileceği gibi, iki veya üç bağ ile de bağlanabilir.

tek bağ Çift bağ üç bağ

Karbon atomlarının birbirine tek bağ ile bağlandıkları bileşiklere *doymuş*, iki veya üç bağ ile bağlandıkları bileşiklere *doymamış* bileşikler denir.

Alifatik bileşiklerin büyük bir çoğunluğu açık zincirli olmakla beraber, açık zincirli moleküllerdeki karbon atomları, kendisini komşu karbon atomlarına bağlayan tek bağ etrafında dönebilir. Bu dönme ve bükülmeler sonucu iskeletin iki ucunun yan yana geldiği hallerde, iki uçtaki karbon atomları birbirine bağlanarak kapalı bir halka da teşkil edebilirler. Örneğin,

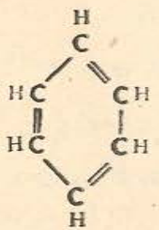


açık zincirli bir alifatik bileşiğin karbon iskeleti

halkalı alifatik bir bileşiğin karbon iskeleti

Halkalı yapıya sahip olan alifatik bileşiklere, halkalı veya (çiklik - devrî) alifatik bileşikler denir. Halkalı alifatik bileşiklerde halkayı meydana getiren atomlar yukarıdaki gibi sadece karbon atomları olabileceği gibi, karbon atomu ile birlikte başka atomlar da olabilir (bk. sah. 74).

2 — Aromatik bileşikler: Aromatik bileşiklerde karbon iskeleti grafit yapısına benzediğinden, açık zincirli olamazlar. Daima halkalı (çiklik) yapıdadırlar. Ancak, aromatik yapı için halkalı olmak şart, fakat yeter değildir. Yanda benzen molekülünde olduğu gibi, halkalı yapıyle birlikte, molekülde münavebe ile çift bağların da bulunması gerekir. Bu hususa (sayfa: 154) te yine temas edilmektedir. Bu sınıf bileşiklerin hepsi kokulu olduğundan, Latince bu anlama gelmek üzere aromatik bileşikler denmiştir. Bu sınıf bileşiklerin en basiti *benzen*'dir.



Benzen

1.9 Hidrokarbonlar ve Sınıflandırılması.

Sayıları yüz binleri geçen bileşikler karşısında kimyacılar incelemeyi kolaylaştırmak amacıyle sınıflandırma işlerini genişlettiler. Yapılarında sadece C ve H bulunan bileşiklerin sayısı da binleri aştığından, ayrı bir sınıf altında incelenmeleri uygun görülüp, bu sınıfa karbonlu hidrojenler anlamına gelmek üzere *hidrokarbonlar* dendi. Bunların doğal kaynakları (kauçuk, terebentin) gibi çeşitli bitkilerle, petrol, yer gazları ve kömürdür.

Organik bileşiklerin incelenmesine hidrokarbonlardan başlanır. Çünkü, organik bileşiklerden yapıları en basit olanı hidrokarbonlardır. Aynı zamanda diğer birçok organik bileşikler de hidrokarbonlardan türerler. Grafit şebekesinden türeyen, hidrokarbonlara *aromatik hidrokarbonlar* denir. Aromatik hidrokarbonlarla, diğer aromatik bileşikler aromatik kimya bölümünde incelenecektir.

Elmas şebekesine benzeyen bir karbon iskeletinde, karbon atomunun elektronları hidrojen atomlarının elektronları ile ortaklaşırsa *alifatik hidrokarbonlar* türer. Bu bölümde alifatik hidrokarbonlar incelenmektedir.

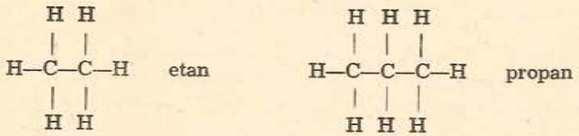
ALİFATİK BİLEŞİKLER

1.10 Alifatik Hidrokarbonlar.

Karbon atomlarının birbirine tek, çift veya üçlü bağlarla bağlanışına göre üç sınıfa ayrılarak incelenir :

1. Alkanlar: Karbon atomlarının birbirine tek bağ ile bağlandıkları doymuş hidrokarbonlardır. Bunlara *parafinler* de denir. Karbon atomlarının diğer elektronları hidrojen atomlarının veya alkil köklerinin tek elektronları ile ortaklaşmıştır. Buna göre düz veya dallanmış moleküller halinde bulunurlar. En basitleri metandır (CH_4).

Aşağıda alkanlara örnekler verilmiştir :



etan propan

Kökler:

Herhangi bir molekülden teorik olarak bir atom veya atom grubunun çıkarılmasıyle geriye kalan kısma *kök* denir. Meselâ: HOH molekülünden bir H atomu çıkarılırsa geriye kalan «OH» kısmına (hidroksil kökü)

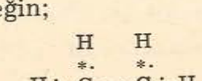
denir. Aynı şekilde, doymuş hidrokarbonların (alkanların) molekülünden de bir hidrojen çıkarılmasıyle geriye kalan kısım bir köktür. Bu köke özel olarak *alkil* adı verilir. Alkilleri adlandırmak için; alkil, hangi doymuş hidrokarbondan türemişse onun adının sonundaki *an* eki kaldırılarak *il* eki getirilir.

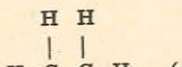
CH_4	CH_3—	C_2H_6	C_2H_5—	
metan	metil,	etan	etil,	gibi.

Alkiller genel olarak (R) harfi ile gösterilirler.

2. Alkenler: Bu sınıftaki hidrokarbonlarda, karbon atomları birbirine çift bağ ile bağlanmıştır. Bunun için doymamış hidrokarbonlardır. *Olefinler* de denir. Alkenlerde (olefinlerde), karbon atomlarının diğer iki elektronları hidrojen atomlarının veya alkil köklerinin birer elektronları ile ortaklaşmıştır.

Örneğin;

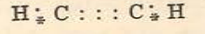




(etilen)

gibi.

3. Alkinler: Karbon atomlarının birbirine üç bağ ile bağlandıkları hidrokarbonlardır. Bunlar da doymamıştır. *Asetilen* sınıfı hidrokarbonlar da denir. Karbonların açıkta kalan tek elektronları yine hidrojen atomunun veya alkil köklerinin tek elektronları ile ortaklaşmıştır. Eğer hidrojenin elektronları ile ortaklaşırsa formülü,



$H-C \equiv C-H$

olan ve alkinlerin en basiti asetilen türemiş olur. Şayet karbonların tek elektronları alkil köklerinin elektronları ile ortaklaşırsa, alkiline göre çeşitli alkinler sınıfı hidrokarbonlar türer :

$H-C \equiv C-CH_3$	$CH_3-C \equiv C-CH_3$	gibi.
propin, (metil asetilen)	bütin, (dimetil asetilen)	

Aşağıda, her hidrokarbon sınıfı ayrı ayrı incelenmiştir.

1.11 Alkanlar, Doymuş Hidrokarbonlar.

En basitleri olan metandan itibaren 27 ve daha fazla karbonluya kadar hepsi ham petrolde vardır. Genel formülleri C_nH_{2n+2} dir. (n) burada

birden itibaren tam sayıları gösterir. Bu formülü gerçekleyen hidrokarbonların hepsi kimyasal tepkimelere gayet güç girer. Bundan dolayı bu sınıf bileşiklere Latince ilgisi az anlamına gelmek üzere *parafinler* denmiştir. Bu sınıfın bazı üyelerinin adı, formülü, fiziksel durumları, kaynama ve ergime noktaları aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Adı	Formülü	Fiziksel Dur.	Ergime noktası e.n.	Kaynama noktası k.n.
Metan	CH_4	Gaz	— 186°C	— 165°C
Etan	C_2H_6	»	— 172	— 88,3
Propan	C_3H_8	»	— 187	— 44,5
Bütan	C_4H_{10}	»	— 135	0,6
Pentan	C_5H_{12}	Sıvı	— 131	36,2
Hegzan	C_6H_{14}	»	— 94	69
Heptan	C_7H_{16}	»	— 91	98,4
Oktan	C_8H_{18}	»	— 57	124,6
Nonan	C_9H_{20}	»		150,6
Dekan	$C_{10}H_{22}$	»	— 31	174
Unadekan	$C_{11}H_{24}$	»		197
Hegzadekan	$C_{16}H_{34}$	»		287,6
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	Katı		303
Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	»	28	317

1.12 Homolog Seriler.

Doymuş hidrokarbonlar takdirinde; yukarıdaki çizelgede görüldüğü gibi, genel formülleri aynı fakat, molekülleri birbirinden CH_2 kadar farklı olan maddelere homolog maddeler, bunların teşkil ettikleri seriye de homolog seri denir. Örneğin :

Metan CH_4, Etan C_2H_6, Propan C_3H_8 v.b...

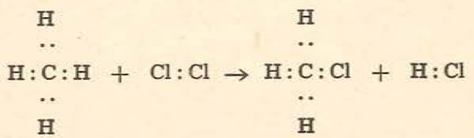
Formüllerinde görüldüğü gibi etan, metandan CH_2 kadar farklı olduğundan metanın, propan da etandan CH_2 kadar farklı olduğundan etanın homologlarıdır. Homolog maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri tedricî bir şekilde değişir. Bu tedricilik çizelgede kaynama ve ergime noktalarında görülmektedir.

1.13 Alkanların (Parafinlerin) Özellikleri.

Fiziksel özellikleri: Çizelgede görüldüğü gibi beş karbonluya kadar olan ilk dördü renksiz gazdırlar. Suda çok az, alkol, eter, v.b. gibi organik eritkenlerde çok erirler. On yedi karbonluya kadar olan orta hadleri sıvıdır. Daha yüksek hadleri katı ve kokusuz maddelerdir.

Kimyasal özellikleri: En etkin ayıraçlar dahi etki edemezler. Esasen parafin adı da bu sebepten verilmiştir. *Ornatma - yer değiştirme (substitüsyon)* yolu ile tepkimeye girerler. Yani, hidrojen tarafından bütün bağları doyurulmuş olan karbona, diğer atom veya atom gruplarının bağlanabilmesi için, hidrojenlerden bir veya birkaçının çıkarılarak diğer grupların girebileceği yerlerin açılması lâzımdır.

Örneğin;



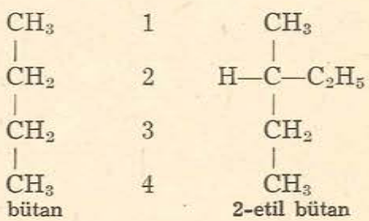
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3 - Cl + HCl \quad \text{gibi.}$$

Hidrokarbonların ilk hadleri metan ve etan yer değiştirme (ornatma) yoluyle halojenlerle *güneş ışığında* kolayca, hatta şiddetle, patlayarak birleşirler.

1.14. Adlandırılmaları.

İlk dördünün özel adları vardır. Metan, etan, propan, bütan. Beş karbonludan itibaren Latince karbon sayısının sonuna *(an)* eki getirilerek söylenir. Pentan, hegzan gibi. Organik bileşiklerin adlarının gelişigüzel değil de bilim adamlarının anlaşabileceği şekilde bilimsel olarak tesbit edilmesine çalışılmış ve bu arada birçok adlandırma sistemleri ileri sürülmüştür. Bunlar arasında en rağbet bulanı *Cenevre adlandırma sistemi*dir. Bu sisteme göre, molekülde asıl karbon iskeletinin adı esas olarak söylenir. Eğer molekülde bulunan kökler vazifeli değil de, sadece dallanmış kısımlarsa; dallanmış bu kısımların adı önce söylenir, sona asıl karbon iskeletinin adı getirilir. Bu arada, grupların molekülde kaçıncı karbon atomuna bağlı olduğunu da söylemek gerekir. Bunun için de asıl iskeletteki karbon atomlarına numara verilir. Grup kaçıncı karbon atomuna bağlı ise bu sayı Türkçe olarak grubun başına getirilir.

Buna göre yandaki örnekte, iki rakamı etil grubunun, bütan molekülünde, ikinci karbon atomunda olduğunu bildirir. O halde, molekülün adı; *2-etil bütan*dır.

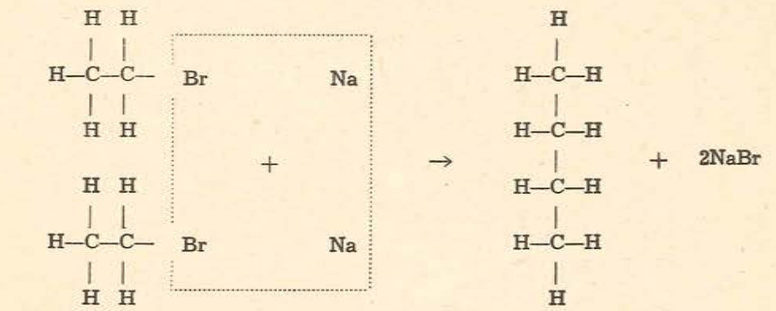


bütan 2-etil bütan

1.15 Doymuş Hidrokarbonların Elde Edilişi.

1°. Vürtz (Würtz) sentezi: Alkil halojenürlerin, sodyum ile muamele edilmesiyle elde edilirler. Örneğin, bütanı elde edelim :

a)

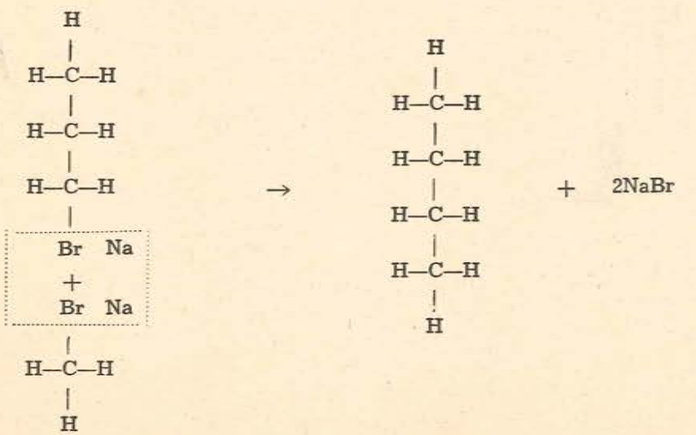


2 (monobrom etan) bütan

$$2\ C_2H_5Br + 2Na \rightarrow C_4H_{10} + 2NaBr$$

veya;

b)



monobrom propan + monobrom metan bütan olur.

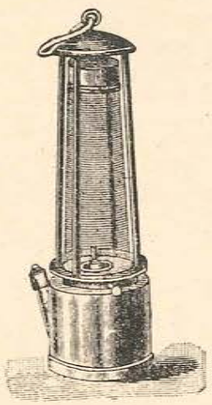
Görüldüğü gibi «Na» her iki molekülden «Br» atomlarını koparır. Bu suretle geride iki alkil kökü kalır. Alkil köklerinde, bromun koparılmasıyle açıkta kalan tek elektronlar, birbirleriyle ortaklaşarak, bir bağ teşkiliyle daha yüksek moleküllü hidrokarbon'u yaparlar.

2°. Ayrıca her hidrokarbonun kendine has teknik elde ediliş usulleri de vardır.

1.16 Alkanlara (Parafinlere) Örnek.

METAN
CH_4

Doğal olarak, bitkilerin kömürleşmesi sırasında CO_2 ile beraber meydana gelir. Özellikle turb teşekkül eden bataklıklarda, bitkilerin selüloz kısmının, bakteriler yardımıyle ayrışmasından bol miktarda açığa çıktığından bataklık gazı da denir. Bu cümleden olmak üzere, kömür ocaklarında sık sık metana rastlanır. Hava ile % 5 ilâ % 15 oranındaki karışımı patlayıcı gaz karışımıdır. Grizo denen bu gaz, alev temasında şiddetle patlayarak büyük kazalara sebep olur. Kömür ocaklarını aydınlatmak için elektrik lambaları kullanılmaya başlanılmadan önce *Davy emniyet lambaları* kullanılarak sözü edilen feci kazaların önüne geçilirdi. Davy emniyet lambası dışarıda yakılarak ocağa girilir. Eğer ocakta grizo varsa lambanın alevi ile temasa gelerek patlar. Patlamadan meydana gelen ısı, lambanın dışarısını saran tel kafese yayıldığı için sıcaklık düşer ve dışarıdaki patlayıcı gaz karışımını patlama sıcaklığına kadar ısıtamaz. Ve böylece büyük bir patlamanın önüne geçilmiş olur (Şekil: 2).



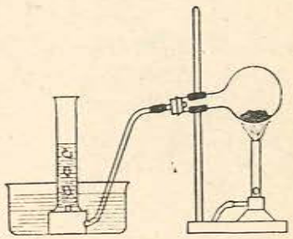
(Şekil: 2)
Davy emniyet lambası

Kömürlerin kuru kuruya damıtılmasıyle ele geçen koklaşma gazı ile petrol kuyularından ilk önce çıkan yer gazları metanın doğal kaynaklarıdır.

Elde edilişi:

Laboratuvarda, aşağıda açıklanan iki şekilde elde edilir.

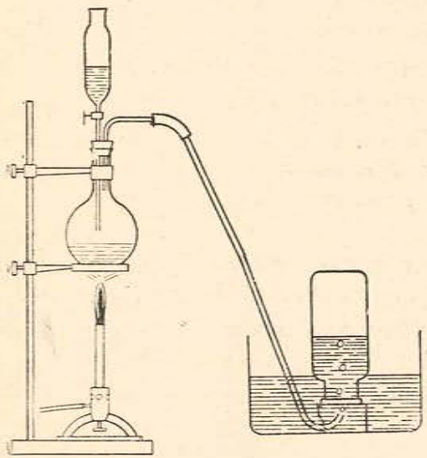
a) Kristal suyundan kurtarılmış olan 10 gr. sodyum asetat takriben ağırlığının yarısı kadar sudlu kireçle [*] iyice toz edilerek karıştırılır. (Şekil: 3) te görüldüğü gibi yatay olarak bir spora tesbit edilmiş olan bir balon içerisine konur. Cam balon, tek delikli bir tıpa ile eğikçe bir çıkış borusuna bağlanmıştır. Bu borunun diğer ucu su üstüne kapatılmış bir cam tüpe veya şişeye açılmaktadır. Cam balon önce yavaşça, sonra kuvvetlice ısıtılır. Çıkan metan gazı su üstünde tüp içerisinde toplanır. Tepkimenin denklemi :



(Şekil : 3)
Metanın elde edilişi

$$CH_3-COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3 \text{ dır.}$$

b) (Şekil: 4) te görüldüğü gibi bir aparey hazırlanır. Balonun içerisine toz halinde Al_4C_3 (alüminyum karbür) konur. Damlatma hunisiyle üzerine su katılıp dikkatlice ısıtılırsa, metan teşekkül eder, su üstünde toplanır. Tepkimenin denklemi,



(Şekil: 4)
Alüminyum karbürden metanın elde edilişi

$$Al_4C_3 + 12HOH \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

Bu laboratuvar usullerinden başka teknik elde ediliş yolları da vardır.

a) Metanı teşkil eden elementlerin, nikel tozlarının katalitik etkisi altında 1200°C de birbirleriyle birleşmelerinden;

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

b) CO ve CO_2 gazlarının aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi, hidrojenle indirgenmesiyle. İndirgeme işi 300 - 400°C de nikel veya kobaltın katalitik etkisi altında olur.

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

---

[*] Sudlu kireç : $Ca(OH)_2$ ile NaOH karışımıdır.

Fiziksel özellikleri: Renksiz, kokusuz bir gazdır. Suda çok az erir. Havaya nazaran yoğunluğu 16/29 dur. Havada soluk mavi alevle yanar.

Yanma ürünleri; $CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$ dır.

Kimyasal özellikleri: Parafinlerin ilk üyesidir. Kimyasal tepkimelere güç girer. Fakat halojenlerle güneş ışığında doğrudan doğruya tepkimeye girerek kıymetli ürünler meydana getirir. Metan doymuş bir hidrokarbon olduğundan tepkime, halojenlerle, hidrojenlerin kademe kademe yer değiştirmesi şeklinde olur.

Örneğin;

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{monoklor metan}}{CH_3Cl} + HCl$$

Monoklor metan teşkilinde, klor atomlarından biri, hidrojenlerden birini HCl yaparak koparır. Bu suretle C üzerinde açıkta kalan tek elektron, ikinci klor atomunun dış yörüngesinde bulunan tek elektronla ortaklaşarak monoklor metanı yapar. Tepkimelerin diğer kademeleri de aynı esaslar dahilinde tamamlanır.

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{diklor metan}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{triklor metan (kloroform)}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{tetraklor metan}\\ \text{(karbon tetraklorür)}}}{CCl_4} + HCl$$

Kloroform:

Formülünde görüldüğü gibi triklor metandır. Tıpta genel anestezik bir madde olarak kullanılır. K.n. 61°C dir. Renksiz, akıcı, tatlımsı lezzette bir sıvıdır. Klorlandırma reaksiyonu istenilen basamakta durdurulamadığı için hiç bir zaman yukarıdaki şekilde elde edilemez. Teknikte özel elde ediliş yöntemleri vardır. Yağlar ve lastik için çok iyi bir eritkendir.

Karbon tekraklorür:

K.n. 78°C, yoğunluğu D = 1,6 olan, renksiz bir sıvıdır. Aşağıdaki denklem gereğince CS_2 üzerine, klorun etkisi ile elde edilir. Bu iş yüksek sıcaklıkta veya iyodun katalitik etkisi altında düşük sıcaklıkta olur.

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Kendisi ve buharları yakıcı değildir. Aynı zamanda, havadan ağır olduğundan yangın söndürücü olarak çok kullanılır. Yağlar için çok iyi bir eritkendir. Bu itibarla, temizleyici, leke çıkarıcı bir sıvıdır.

İyodoform:

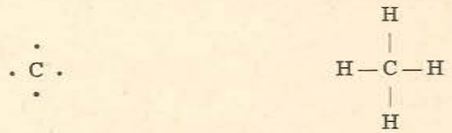
Metan, klorla olduğu gibi, iyotla da aynı kademe ürünlerini verir. Ve kloroforma benzer olarak triiyot metandan ibaret olan iyodoformu yapar. İyodoform, e.n. 119°C olan sarı kristallerdir. Karakteristik bir kokusu vardır. Özellikle, dişçilikte antiseptik olarak kullanılır. Laboratuvarda iyodun, alkoldeki eriyiği üzerine sodyum karbonat veya sodyum hidroksit ilâvesiyle :

$$CH_3 - CH_2OH + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow CHI_3 + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$$

denklemi gereğince elde edilir.

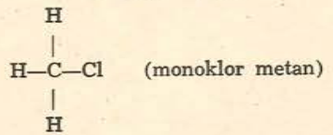
Metanın yapısı:

Her karbon atomunun, çevresinde dört elektronu vardır. Bu elektronlar hidrojenlerin elektronları ile ortaklaşırsa metan molekülü türer.



Burada incelenecek husus, bağların özellikleri ve uzaydaki durumlarıdır. Bir an için bağların aynı özellikte olmadıklarını düşünelim :

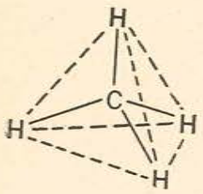
Bu takdirde, dört çeşitli monoklor metan türevinin elde edilmesi gerekirdi. Böyle maddeler ele geçmeyip, sadece bir monoklor metan



elde edildiğine göre, karbonun dört bağının da aynı özellikte olması gerekir. Bu defa da bir an için karbon bağlarının aynı özellikte ve bir düzlem üzerinde olduğunu düşünelim. Eğer böyle olsa idi aşağıda formülleri yazılı, atomların uzaydaki diziliş şekilleri başka olduğu için iki türlü diklor metan türevinin elde edilmesi gerekirdi. (İzomeri bahsine bakınız. Sayfa: 72):

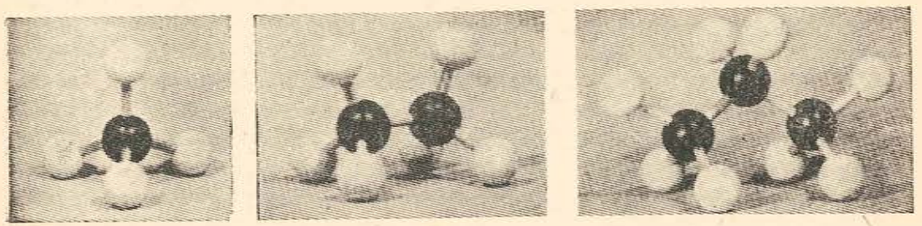
Halbuki sadece bir türlü diklor metan türevi elde edilebilir. Bu hale göre de «C» bağlarının bir düzlem üzerinde olmayıp, uzaydaki dağılış şeklinin,

yukarıda anlatılan görünüş farklarını ortadan kaldıracak, yani yabancı atomlar hangi bağları işgal ederse etsin, bir ve aynı molekülü meydana getirecek şekilde olmalıdır. Bunun için de, karbon bağlarının; düzgün bir dörtyüzlünün merkezinde karbon atomu bulunduğu takdirde, köşelere yönelmiş bir şekilde olduğu kabul edilir (Şekil: 5). Köşelerin her birini de birer hidrojen işgal edecek olursa, metanın yapısı meydana gelmiş olur.



(Şekil: 5)
Metanın modeli

Bu düzgün dörtyüzlü modelinde, bağlar birbiriyle aynı açıyı yaptığından ve her bakımdan birbirlerinin benzeri olduğundan, yukarıdaki görünüş farkı yok edilmiş olur. (Derste hazırlanan basit bir model üzerinde açıklanabilir.) Bugün için röntgen ışınları yardımıyle yukarıdaki modelin bir gerçek olduğu deneyle ispatlanmıştır (Şekil: 6 a, b, c).



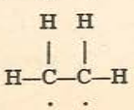
a b c

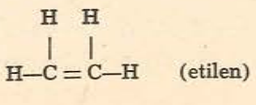
(Şekil: 6 a, b, c)

a: Metan, b: Etan, c: Propan molekülünde C ve H atomlarının uzaydaki diziliş şekillerini canlandırmaktadır. Siyah yuvarlaklar C; beyaz yuvarlaklar da H atomlarını göstermektedir.

1.17 Alkenler (Olefinler), Doymamış Hidrokarbonlar.

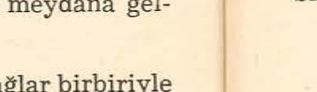
Hidrokarbonların ikinci grubu olan alkenler (olefinler) doymamış hidrokarbonlardır. Havagazında, petrolde ve doğal yer gazları içerisinde bulunur. Genel formülleri C_nH_{2n} dir. Formülde görüldüğü gibi doymuş hidrokarbonlara nazaran 2H noksandır. Birbirine komşu olan iki karbon atomunun her biri üzerinden ayrılan birer hidrojenden dolayı ortaklanmamış birer elektron bulunur. (Bu elektronlar, C lar üzerinde noktalar halinde gösterilmiştir.)

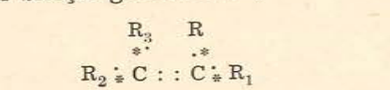




(etilen)

Bu elektronlar birbirleriyle ortaklık kazanarak karbonlar arasında ikinci bir bağ teşkil ederler. Sayfa: 26 da formülü görülen etilen, olefinlerin en basitidir. İşte doymamış hidrokarbonlardan alken (olefin) grubunu karakterize eden kısım, bu çift bağlardır. Bu esasa dayanarak alken sınıfı bir bileşik genel olarak,





formülü ile gösterilir.

1.18 Adlandırılmaları.

Türemiş oldukları doymuş hidrokarbonun adının sonundaki *an* eki kaldırılarak yerine *en* eki getirilir.

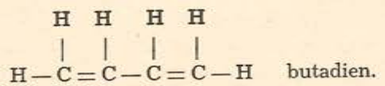
Etan . . . . . Eten
Propan . . . . . Propen
Bütan . . . . . Büten gibi.

Bir de *an* eki yerine *ilen* eki getirilerek adlandırılırlar.

Etan . . . . . Etilen
Propan . . . . . Propilen
Bütan . . . . . Bütilen v.b. gibi.

Öteden beri olefinler ikinci şekilde adlandırılmaktadır. Bu adlandırma tarzına alışılmıştır. Onun için, örneğin, C_2H_4 formülüyle gösterilen olefin (alken), eten yerine etilen olarak bilinir.

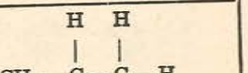
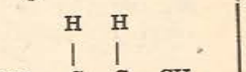
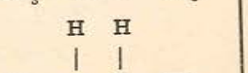
Molekülünde iki tane çift bağ bulunan doymamış hidrokarbonlara alkad*ien*ler denir. Buna göre en basit alkadien, aşağıda formülü gösterilen butadien dir.



butadien.

Butadien önemli bir hidrokarbondur. Plastik sanayiinde çok kullanılır. *Buna* adlı sentetik kauçuğun başlangıç maddesidir (bk. sayfa: 35).

Alken (Olefin) sınıfı bileşiklerden bazılarının formülleri:

Olefinin adı	Türediği doymuş hidrokarbon	Kapalı for.	Açık formülü
(Propen) propilen	Propan	C_3H_6	
(Büten) bütilen	Bütan	C_4H_8	
Bütadien	Bütan	C_4H_6	

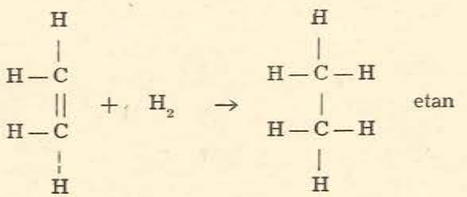
Sizler de diğer doymuş hidrokarbonlardan türeyen olefin sınıfı bileşiklerin formüllerini verilen kurallara göre yazarak adlandırmaya çalışınız.

1.19 Olefinlerin Özellikleri.

Doymuş hidrokarbonlarda olduğu gibi, homolog bir sıra teşkil ederler. Doymamış olduklarından katılma yoluyle tepkime verirler. Olefinlerin en basiti olan etilen takdirinde, katılma tepkimelerini denklemleriyle görelim.

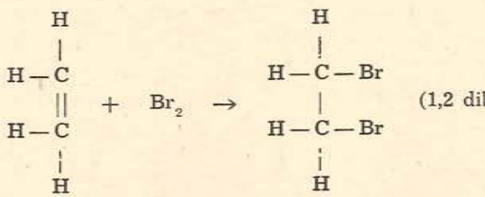
1°. Hidrojen katılması:

Hidrojen molekülleri, nikel veya platin tozlarının katalitik etkisi altında moleküle katılarak doymuş hidrokarbonları yaparlar.

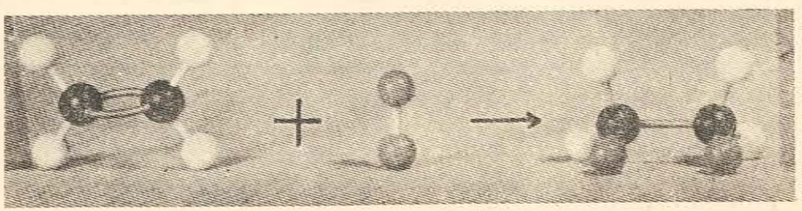


gibi.

2°. Halojen katılması:



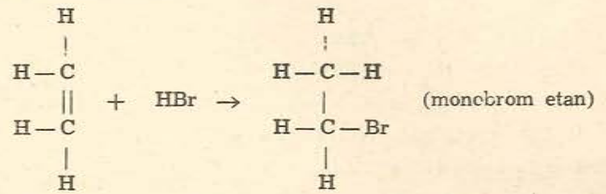
1,2 dibrom etan teşekkül eder. Örneğin: Bromlu su ile dolu bir şişeye C_2H_4 gönderilirse, bromla tepkimeye girerek onun rengini giderir. Bundan dolayı bu deney olefinlerin ayıracıdır.



Etilen Brom 1,2 dibrom etan

Molekül modelleriyle, 1,2 dibrom etanın teşekkülü.

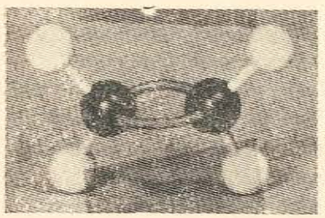
3°. Halojen asidi katılması:



Asidin hidrojeni karbonlardan birine, halojen de; diğerine bağlanarak alkil halojenürlerini yaparlar.

4°. Olefinler, $KMnO_4$, sülfürik asit v.b. gibi yükseltgenlerle muamele edilirse, çift bağlarından molekül parçalanmak suretiyle yükseltgenirler. Buradaki olay karşılıklı elektron alışverişinden ibarettir.

1.20 Alkenlere (Olefinlere) Örnek.



ETİLEN (ETEN)

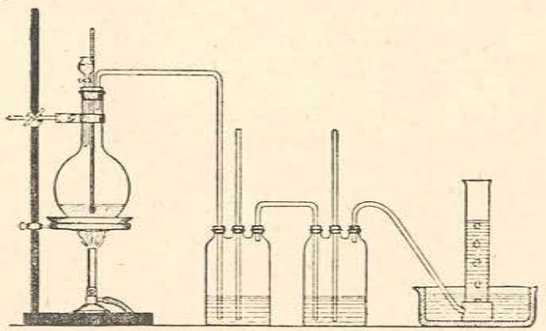
C_2H_4

$(H_2C = CH_2)$

Olefinlerin ilk üyesidir. Renksiz, hafifce tatlı lezzette, suda bir miktar eriyen (0°C de 100 hacım suda 25 hacım), yoğunluğu hemen hemen havanınkine eşit olan bir gazdır (28/29). Metana benzemez, karbon yüzdesi fazla olduğundan parlak, sarı bir alevle yanar.

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Elde edilişi:



(Şekil :7)

Laboratuvarda etilen elde edilişi

1°. (Şekil: 7) deki aparey hazırlanarak balon içerisine 40 cm^3 alkol, 50 cm^3 derişik H_2SO_4 konarak sıcaklık 170°C yi geçmeyecek şekilde ısıtılır. Etilen teşekkül etmeye başlayınca, damlatma hunisinden asit - alkol karışımı yavaş yavaş ilâve edilir. Çıkan etilen gazı içerisindeki asit buharlarını temizlemek için, KOH lı, daha sonra su ve alkol buharlarından kurtarmak için de sülfürik asitli yıkama şişesinden geçirilerek bir silindirde su üstünde toplanır.

Tepkimenin denklemi :

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightarrow \underbrace{C_2H_5HSO_4}_{\text{monoetil sulfat asidi...}} + H_2O$$

Monoetil sulfat asiti fazla alkol bulamazsa kendi kendine ayrışır.

$$C_2H_5HSO_4 \rightarrow H_2SO_4 + CH_2 = CH_2$$

etilen meydana gelir. Sülfürik asit tepkime sonunda değişmeden çıkar; ödevi, sadece tepkimenin hızını artırmaktır (katalizördür). Yukarıda işaret edildiği gibi, etilen teşekkülünde alkolün aşırısını kullanmaktan sakınmalıdır. Aksi halde, eter teşekkül eder (sayfa: 77).

2°. Etil bromürün; potasyum hidroksitin alkoldeki eriyiği ile kaynatılmasiyle aşağıdaki denklem gereğince;

$$CH_3 - CH_2 - Br + KOH \rightarrow C_2H_4 + KBr + H_2O$$

elde edilir.

1.21 Alkinler (Asetilenler).

Alkinler serisi hidrokarbonlarda, alkenlere (olefinlere) göre iki hidrojen daha eksiktir. Bu itibarla genel formülleri C_nH_{2n-2} dir. Haliyle daha fazla doymamıştırlar. En basitleri etin (asetilen) H—C ≡ C—H dır. Aralarında aşağıda görüldüğü üzere homolog sıra teşkil ederler.

$H-C\equiv C-H$	etin (asetilen)
$CH_3-C\equiv C-H$	propin (metil asetilen)
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	bütin (dimetil asetilen)

Cenevre sistemine göre, türemiş oldukları doymuş hidrokarbonların (alkanlar) adının sonundaki *an* eki kaldırılarak yerine *in* eki getirilerek adlandırılırlar. Alkin sınıfı hidrokarbonlar, bir bakıma asetilenin hidrojenleri yerine, alkil köklerinin girmesiyle türemiş bileşikler olduğu için, sözgelimi, propin; metil asetilen, bütin; dimetil asetilen olarak da bilinir. Alkinler dengesiz bileşiklerdir. Kolaylıkla bozunurlar. Doymamış oldukları için katılma yoluyle tepkime verirler.

1.22 Alkinlere (Asetilen sınıfı bileşiklere) Örnek.

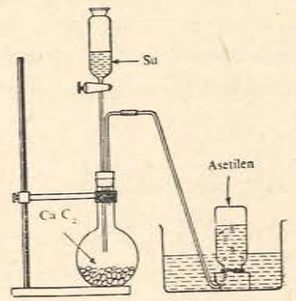
ASETİLEN

C_2H_2

(H—C ≡ C—H)

Elde edilişi:

1°. Havagazında, serbest olarak bulunur. Fakat, laboratuvarda elde etmek için (Şekil: 8) deki gibi bir aparey hazırlanır.



(Şekil : 8)
Laboratuvarda asetilenin elde edilişi

1/2 litrelik bir cam balon alınarak ağzına iki delikli bir mantar takılır. Mantarın deliklerinden birine damlatma hunisi, ikincisine eğik bir çıkış borusu konur. Çıkış borusunun diğer ucu, su üzerine kapatılmış ölçülü bir gaz toplama silindirine gönderilmiştir. Önce, balona bir parça kalsiyum karbür konur. Üzerine damlatma hunisi yardımıyle su ilâve edilir. Kalsiyum karbür, su ile temasa gelir gelmez;

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

denklemine göre bir gaz çıkışı olur; ve toplama kabında su üzerinde toplanır. Bu gaz asetilendir.

2°. Asetilen bir de aşağıdaki şekilde elde edilir. 1,2-dibrom etan derişik KOH eriyiği ile kaynatılırsa:

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ Br \quad Br \end{matrix} + 2KOH \rightarrow 2H_2O + 2KBr + H-C\equiv C-H$$

denklemine göre asetilen elde edilir.

Özellikleri:

Asetilende karbon atomları birbirlerine üç bağla bağlanmış olduğundan bu yapıda, karbonun bilinen bağlar sistemi bozularak çok gergin bir durum almıştır. Bundan dolayı asetilen çok dengesiz bir yapıya sahiptir. Özellikle sıvı asetilen, ufak bir etki altında dışarı büyük bir enerji vererek patlar, çok tehlikelidir; bunun için saf olarak saklanması mümkün değildir. Sadece, çelik şişelerde asetondaki eriyiği şeklinde saklanır.

Saf asetilen renksiz ve hoş kokuludur. Ham kalsiyum karbürden elde edilen asetilen pis kokuludur. Bunun sebebi ise, kalsiyum karbür içerisinde bulunan bir miktar kalsiyum fosfürün su temasında fosfin (PH_3) vermesidir. Fosfin çok pis kokulu olduğundan, asetilenle karışınca onu da pis kokutur. Asetilen suda gayet az, asetonda çok erir. —80°C de sıvılaştırılabilir. Asetilen çok isli bir alevle yanar. Çünkü karbon oranı çok yüksektir. Karbonun hepsi, az havada veya az oksijende yanamaz. İs halinde yükselir. Asetilen bol hava veren ocaklarda yakılırsa, parlak bir alevle yanar. Bundan dolayı aydınlatmada kullanılır.

Asetilen ve saf oksijenle beslenen hamlaçlar vardır. Böyle bir hamlacın alevinin sıcaklığı 3500°C yi bulur. Kaynakçılıkta ve demir parçalarını kesmede kullanılır. 3500°C de demir parçaları çok kolay kesilir (bk. Lise I, Kimya, sayfa: 51).

Kimyasal özellikleri:

Etileni andırır ve onun gibi katılma yoluyle tepkime verir. Bir molekül hidrojenle doğrudan doğruya birleşir.

$$CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$$

etileni yapar. İki molekül hidrojenle de, (Ni, Pt, Pd) nin katalitik etkileri altında birleşerek etanı yapar.

$$CH \equiv CH + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$$

aynı şekilde, halojenür asitleri ile de iki kademede birleşir.

1) $CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$
monoklor etilen (vinil klorür)

2) $CH_2 = CHCl + HCl \rightarrow CH_3 - CHCl_2$
1.1-diklor etan

meydana gelir.

Halojenlerle de iki kademede katılma ürünleri verir.

$$CH \equiv CH + Br_2 \rightarrow \underset{\displaystyle Br\ Br}{H-C=C-H} \xrightarrow{Br_2} \underset{\displaystyle Br\ Br}{\underset{\displaystyle Br\ Br}{H-C-C-H}}$$

gibi.

Civa iki tuzlarının katalitik etkileri altında su, asetilenle katılma yoluyle, tepkimeye girerek, aset aldehit denen maddeyi yapar (bk. Sh. 70). Bunun hidrojenle indirgenmesiyle de etil alkol elde edilir.

$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{asetaldehit}}{CH_3 - CHO}$$

$$CH_3 - CHO + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2OH \quad \text{(etil alkol)}$$

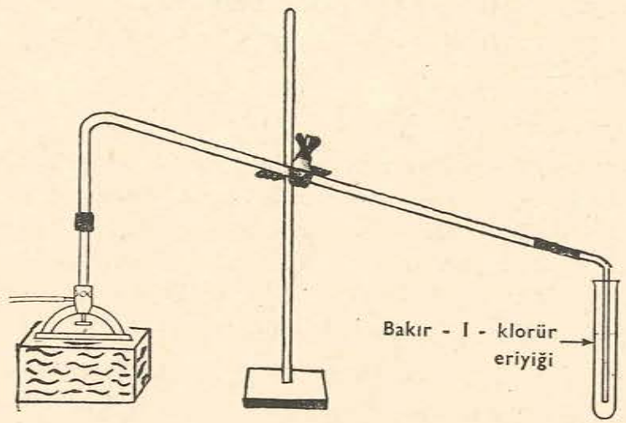
Asetilenin metalik türevleri:

Asetilenin hidrojenleri, metal katyonları ile yer değiştirebilir. Bu cümleden olmak üzere asetilen gazı, amonyaklı bakır - 1 - klorür eriyiğinden geçirilirse;

$$H - C \equiv C - H + 2CuCl \rightarrow \underset{\text{bakır asetilenür}}{Cu - C \equiv C - Cu} + 2HCl$$

Bakır asetilenürden ibaret kiremit kırmızısı renginde bir çökelek hâsıl olur. Bu tepkime, asetilenin ayıracı olarak kullanılır.

Meselâ: Havagazında asetilen vardır. Bu, basit bir deneyle anlaşılabilir.



(Şekil : 9)
Havagazında asetilenin aranması

Şekil: 9'a ait deneyin kapalı ocakta yapılması daha uygun olur. Bakır - 1 - klorür, amonyakta erir.

(Şekil: 9) da görüldüğü gibi havagazı, bir kap içerisindeki bakır-1-klorür eriyiğinden geçirilirse, kiremit kırmızısı renginde bakır asetilenürden ibaret bir çökelek meydana gelir. Bundan da havagazında asetilen olduğu anlaşılır.

Aynı şekilde asetilen, amonyaklı gümüş nitrat eriyiği ile de gümüş asetilenürden ibaret beyaz çökelek halinde bir bileşik verir.

$$2AgNO_3 + H-C \equiv C-H \rightarrow \underset{\text{gümüş asetilenür}}{Ag-C \equiv C-Ag} + 2HNO_3$$

Her iki bileşikte dengesizdir. Hafifçe vurulursa veya ısıtılırsa şiddetle patlar.

1.23 Kauçuk.

$$(C_5H_8)_n$$

$(C_5H_8)_n$ genel formülü ile gösterilen bir hidrokarbondur. Doğal kauçuk molekülleri, ısıtılarak parçalanacak olursa, kapalı formülü C_5H_8 den ibaret.

$$CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 \qquad \text{izopren}$$

izopren moleküllerine parçalanır. Demek oluyor ki, kauçuk izopren moleküllerinden yapılmıştır. O halde «n» molekül izopren özel şartlar altında polimerizasyona uğratılacak olursa kauçuk elde edilebilir. (Polimerizasyon bk. sayfa: 82).

Doğal kauçuk:

Bazı tropik bölge ağaçlarının verdiği süte benzeyen kıvamlı usareden elde edilir. Bu usareye *Lateks* denir. Sanayide, lateks; özel olarak yetiştirilmiş kauçuk ağaçlarının kabuklarını aşağıya doğru hafifçe çizmek suretiyle elde edilir. Açılan bu yollardan lateks yavaş yavaş akar. Kanalların aşağısına bağlanmış kaplarda toplanır. Toplanan lateks içinde kolloidal halde dağılmış % 35 oranında kauçuk vardır.

İyi bir kauçuk ağacı günde 28 - 29 gr. lateks verir. Bu miktar yılda 2,5 kilogramlık kauçuğa denktir. Toplanan bu lateksler ateşte ısıtılarak veyahut sirke asiti (asetik asit) ilâvesiyle pıhtılaştırılarak ham kauçuk katı halde elde edilir. Bu kütle yıkanıp kurutulacak olursa, sanayide kullanılan doğal kauçuk elde edilmiş olur. Esneklik özelliği sıcaklıkla değiştiğinden vulkanize edilmeden geniş ölçüde kullanılmaz (Sayfa: 37).

Sentetik kauçuk:

Yarım asırdan beri başta Amerika ve Almanya olmak üzere birçok memleket, kauçuğu sentetik yoldan yapmaya çalıştılar. Yukarıdaki düşünceye göre mademki kauçuk «n» tane izopren molekülünden meydana gelmiştir, o halde sentezi için, önce izopren yapmak, sonra bunları polimerize etmek icap eder. Fakat, izopren sentezi pahalı ve polimerizasyonu güçtür. Bu bakımdan bu alanda çalışan kimyacıların asıl amacı doğal kauçuğun yapı bakımından aynını değil, özellikleri itibariyle doğal kauçuğa benzeyen faydalı ve ticarî önemi olan maddelerin sentezini yapmaktır.

Bütün sentez yollarında butadien ($CH_2=CH-CH=CH_2$) esastır. Bu *butadien'in*, diğer birtakım maddelerle polimerizasyonu sentetik kauçuğu meydana getirir.

İkinci Cihan Savaşında Almanlar kauçuğu izoprenden yapmaya çalıştılar ve aşağıdaki polimerizasyon sayesinde bu işi başardılar.

$$CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 + CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 + \ldots\ n \text{ tane} \rightarrow$$

$$-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-\ldots\ n \text{ tane}$$

Fakat, bu şekilde yapılan sentetik kauçuk, özellik bakımından hiç bir zaman doğal kauçuğun yerini tutamıyordu. Bunun sebebi de muhakkak surette kauçuk moleküllerindeki metil gruplarının uzaydaki dizilişlerinin doğal kauçuktakinin aynı olmamasıdır. Bu sebepten izoprenle kauçuk yapılmasından vazgeçilerek, *bütadien'*den yapılmaya başlanmıştır. Bütadien molekülü, izopren molekülündeki metil yerinde hidrojen bulunduran iki çift bağlı doymamış bir hidrokarbondur. Polimerizasyona uğratılarak sentetik kauçuk yapılır.

$$CH_2=\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH_2 + CH_2=\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH_2 + \ldots\ n \text{ tane} \rightarrow$$

$$\ldots-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2\ldots\ n \text{ tane.}$$

Buna kauçuğu

Burada metil grubu olmadığından, sabit özellikli bir cins kauçuk

elde edilir ki, bunun özellikleri birçok bakımdan doğal kauçuğunkinden daha üstündür. Bu kauçuğa *buna kauçuğu* denir.

Buna kauçuğu yapıldıktan sonra, bu defa kimyacılar butadieni diğer doymamış maddelerle polimerizasyona uğratarak yeni yeni sentetik kauçuklar yapıldı. *Buna S., Buna N.* kauçukları v.b. gibi.

Neopren kauçuğu: İlk defa Du Pont laboratuvarında çalışan kimyacılar tarafından yapıldı. Başlangıç maddesi asetilendir. Asetilen gazı özel şartlar altında bakır-1-klorür (Cu_2Cl_2) eriyiğinden geçirilirse, iki molekül asetilen aşağıdaki denklemde gösterildiği şekilde birbirine bağlanarak,

$$\underset{\text{asetilen}}{2H-C\equiv C-H} \rightarrow \underset{\text{vinil asetilen}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-C\equiv C-H}$$

vinil asetilen bileşiğini yapar. Etilen (C_2H_4) molekülünden bir hidrojen çıkarmakla geriye kalan C_2H_3 köküne vinil kökü denir.

$$H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}. \qquad \text{vinil kökü}$$

2 asetilen molekülünün polimerizasyonu ile meydana gelen molekülde, asetilenin bir hidrojeni yerine vinil kökü bağlanmış olduğundan, bu madde vinil asetilen olarak bilinir. Vinil asetilen, hidroklorik asitle tepkimeye sokulursa,

$$H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-C\equiv C-H + HCl \rightarrow \underset{\text{kloropren}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=C-H}$$

denklem gereğince kloropren elde edilir.

Kloropren ısıtılarak polimerize edilirse,

$$\left[-\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}- \right]_n$$

Formülüyle gösterilen neopren sentetik kauçuğu elde edilir.

Neopren'e, yağlar ve daha birçok kimyasal maddeler etki etmez. Neopren havadan, ısı ve ışıktan etkilenmez. Bu itibarla kullanılma alanı oldukça geniştir. Özellikle II. Dünya Savaşından önce çok kullanılmıştır.

Yukarıda örnek olarak açıklanan sentetik kauçukların dışında çeşitli özelliklerde yüzlerce yeni sentetik plastik maddeler yapılmıştır. Bu yönden çağımıza atom çağı, uzay çağı yanında plastik çağı da dense hatalı olmaz.

Ham Kauçuğun vulkanizasyonu:

1839 yılında Amerikan bilgini *Charles Goodyear,* kauçuğun bir miktar kükürtle ısıtılınca daha sert, daha dayanıklı ve ısıya daha az hassas bir madde haline geldiğini buldu. Meydana gelen bu madde, bildiğimiz lastiktir. Kauçuğun bu maksat ile belirli bir sıcaklıkta, belirli miktarda kükürtle muamelesine *vulkanizasyon* denir. Bu usul derhal bütün lastik fabrikalarında uygulanmaya başlandı. Çünkü, ham kauçuk yazın yapışkan, kışın sert ve kırılgan oluyordu. Genellikle iyi cins lastiklere, vulkanizasyon esnasında belirli sınırlar dahilinde karbon, çinko oksit, magnezyum karbonat katılır. Aynı zamanda vulkanizasyonun hızını artırmak için de guanidin [$NH=C(NH_2)_2$] maddesi ilâve edilir. Bu sayede takriben 150°C de ve 0,5 - 1 atmosfer buhar basıncı altında vulkanizasyon beş dakikada tamamlanır. Lastik içerisine anti-oksidan denilen birtakım organik maddeler de katılır. Kullanılan bayağı lastiklerde kükürt miktarı % 5 kadardır. Kükürt miktarı arttıkça lastiğin sertliği artar. En sert lastikte kükürt oranı % 35 tir. Buna *ebonit* denir.

Lastik teknolojisinde gelişmeler:

Lastik tekniğinde araştırmaların amacını yeni ve daha iyi vulkanizasyon metotlarını ve daha uygun antioksidanları bulmaktan çok, lastiğin özelliklerini düzelterek ömrünü uzatma ve istenilen şekli verebilme yolları araştırılır. Bu alanda ilk buluş 1928 yılında yapıldı. Bir miktar selenyumla karıştırılan lastiğin eğilme ve bükülme hallerinde, yarılmadığı, aynı zamanda güneşte bozulmadığı görüldü.

Otomobil lastiklerinin sürtünmeden dolayı tutuşup yanmaması için, içine biraz amyant katılır. Naylon iplikleriyle de dayanıklı hale getirilir.

BÖLÜM : 1

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — Karbon elementinin çok sayıda bileşik yapabilme özelliğini açıklayınız.
2 — Homolog sıra nedir? Birkaç örnek yazınız.
3 — Hidrokarbonlar ve bunlardan türetilen kökler nasıl adlandırılırlar, bu hususta ki kuralı göz önüne alarak aşağıdaki formüllerin karşısına adlarını yazınız.

C_5H_{12}	CH_3	C_3H_7 .....
C_7H_{16}	C_9H_{20}	C_4H_9 .....
$C_{10}H_{22}$	$C_{16}H_{34}$	C_6H_{12} .....

4 — Aşağıda kimyasal adları yazılı bileşiklerin açık formüllerini yazınız. Bunlardan birbirinin izomeri olan bileşikleri işaretleyiniz.

2-metil propan	2-metil, 3-etil bütan .....
2-etil hegzan	2-etil, 4-metil pentan .....

5 — Metanın yapısının (Şekil: 5) teki gibi olması lâzım geldiğini açıklamaya çalışınız.

6 — $C_3H_8 + Br_2 \rightarrow ?$ $C_2H_4 + Br_2 \rightarrow ?$

Denklemlerini tamamlayarak meydana gelen bileşiklerin adlarını söyleyiniz. Ve denklemleri hangi düşünce ile tamamladığınızı açıklayınız.

7 — Doymuş ve doymamış hidrokarbonlar arasında kimyasal özellik bakımından ne gibi esaslı farklar vardır?
8 — Etilen elde edilmesinde, sülfürik asit ne maksatla kullanılmıştır?
9 — Asetilen nerelerde kullanılır?

PROBLEMLER :

10 — Yandığı zaman N.Ş.A. 11 gr. CO_2 veren metan miktarı ne kadardır?
Cevap: 4 gr.

11 — Hegzanı, Würtz sentezine göre nasıl elde edebilirsiniz denklemlendiriniz.
12 — 32 gr. metan elde etmek için ne kadar sodyum asetata ihtiyaç vardır? Elde edilen metan neden su üzerinde toplanır? Cevap: 164 gr.
13 — $5{,}41 \times 10^5$ gr. butadieni tamamiyle doyuracak hidrojenin N.Ş.A. daki hacmini hesaplayınız. Cevap: $4{,}48 \times 10^5$ lt.

14 — 22.4 lt. asetileni doyurarak etan haline dönüştürecek hidrojenin miktarını hesaplayınız. Cevap: 4 gr. H

15 — N.Ş.A. 1 mol-gr. etilenle tepkimeye girecek brom miktarını hesaplayınız.
Cevap: 160 gr.

16 — Yandığı zaman 4.4 gr. karbondioksit veren metan, kaç gram sodyum asetattan, kaç gr. alüminyum karbürden elde edilebilir?
Cevap: 8,2 gr. sodyum asetattan, ...

17 — 60 gr. triklor metan'dan kaç cm^3 karbon tetraklorür elde edilir? Hesaplayınız. Karbon tetraklorürün yoğunluğu 1,60 gr/cm^3 Cevap: 48,12 cm^3

BÖLÜM 2 YAKACAKLAR, AKARYAKITLAR, ALEV VE BUNZEN BEKİ

2.1 Yakacak.

Yanabilen ve yandığı zaman bol ısı veren, ucuz olan ve kolaylıkla sağlanabilen maddelere yakacak denir. Yakacaklarda yanabilen asıl madde karbondur.

Karbonun oksijen ile yanması sonucu dışarı salınan ısıdan faydalanılır. Yakacaklar üç grup altında etüt edilebilir.

1°. Katı yakacaklar:

a) Doğal olanlar : (Odun, turb, taşkömürü, linyit, antrasit.)
b) Yapma olanlar: (Odun kömürü, kok, sömikok, briket.)

2° Sıvı yakacaklar:

a) Doğal olanlar : (Petrol ve ürünleri, gazyağı.)
b) Yapma olanlar: (Krakink ürünleri, hidrojenlenme ürünleri, ve kataliz ürünleridir.)

3°. Gaz yakacaklar:

a) Doğal olanlar : (Yer gazları.)
b) Yapma olanlar: (Havagazı, su gazı, jeneratör gazı ve karışık gazdır.)

Şimdi her grubun özel incelenmesine geçelim.

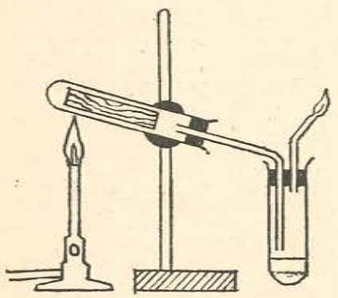
2.2 Katı yakacaklar.

1°. Odun:

Daha iyi yakacakların bulunmadığı veya güç temin edildiği yerlerde geniş ölçüde yakacak olarak kullanılır. Kuru odunun yanma ısısı, yanma ısısı en düşük olan, linyitin yanma ısısından bile azdır. Isıtma değerinin düşük olmasına karşılık issiz ve kolay yandığından, birçok yerlerde linyite tercih edilir. Odun, karışık bir yapıya sahiptir.

Bunun böyle olduğu kuru kuruya damıtılmasıyle anlaşılır. Damıtma işi (Şekil: 10) da görülen aygıtta yapılır.

Şekilde görüldüğü gibi odun, alttan kuvvetlice ısıtılırsa, kömürleşmeye başlar. Önce sarımsı, dumana, sise benzer bir ürün çıkar. Yoğunlaştırma kabında sıvı halinde toplanır. Yoğunlaşmayan kısım da gaz halinde (çoğu, hidrojen ve metan gazlarıdır.) çıkış borusundan çıkar. Çıkış borusuna bir alev tutulursa çıkan gazların, sarı bir alevle yandığı görülür. Kısa bir süre sonra odunun bozunması biter. Geride odun kömürü denilen ve yine yakacak olarak kullanılan gözenekli, siyah ve kolay kırılabilen bir kütle kalır. (Odun kömürü, odun gibi alevle yanmaz.) Niçin?..



(Şekil: 10)
Odunun kuru kuruya damıtılması

Sıvı kısmı: Odun dumanı kokusundadır. Bundan dolayı buna bazen (sıvı duman) da denir. İyice incelenirse, birbirinden ayrı iki katman görülür. Bunlar, 1. Ham odun ruhu, 2. Odun katranı. Bu katmanlar ve bilhassa ham odun ruhu dikkatli bir analize tabi tutulursa içerisinde, asetik asit, aseton, metanol gibi birçok kimyasal maddeleri ihtiva ettiği görülür. Odun katranında ise benzen ve parafin gibi maddeler bulunur. Bu bakımdan, odunların kuru kuruya damıtılması çok kıymetli bir sanayi ve ticarî usuldür. Eskiden odundan sadece yakacak olarak ve odun kömürü elde etmek için faydalanılırdı.

2°. Kömürleşme:

Bitkisel bünyede bakterilerin etkisi ile başlayan ve birtakım gaz çıkışlarından sonra bünyedeki «C» oranının fazlalaşması olayıdır. Bu bölümde bahsedeceğimiz gibi, kömürlerin teşekkülünde esas rolü bitkiler oynamaktadır. Bugün ileri sürülen teorilere göre, bitkilerin esasını selüloz ve lignin maddeleri teşkil ettiğinden kömürleşmenin başlangıç ürünleri selüloz ve lignin maddeleridir. Yukarıda odunun kuru kuruya damıtılmasında kömürleşme olayını ısı yapıyordu. Bu takdirde bakteriler başlatır, basınç hızlandırır. (Kömürleşen bitkiler yerin derinliklerinde büyük basınç altındadırlar.) Eğer bitkiler havasız yerlerde, sadece bakterilerin etkisi altında bozunurlarsa, bozunma ürünleri olarak CO_2, H_2O ve CH_4 teşekkül eder. Geriye kömürlü madde denilen bir kısım kalır. Bu da zamanla ağır ağır hidrojen ve oksijenini kaybederek karbonca zenginleşir. Onun için kömürleşme süresi arttıkça, kömürlerin karbon miktarı da o oranda artmaktadır. Aşağıdaki çizelge bazı doğal kömürlerle, onların karbon yüzdelerini göstermektedir.

KÖMÜRLER	% C	% H	% O
Turb	55 — 60	6	34 — 39
Üçüncü zaman linyitleri	66 — 70	6	26 — 29
Taşkömürleri	80 — 90	4 — 5	6 — 14
Antrasit	94 — 97	3	2 — 3
Grafit	100	—	—

3°. Turb:

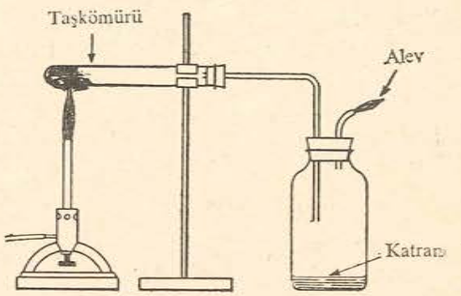
Bataklık, sığ göl v.b. gibi turbiye denilen, durgun su birikintileri bulunan yerlerde teşekkül eder. Bu gibi suların yüzeyinde yaşayan bataklık bitkileri, su yüzeyini dip kısımlarına hava girmeyecek şekilde örterler. Altta, bu ortam içerisinde bakteriler faaliyete geçerek kömürleşme olayını başlatır. Dipten itibaren kalın bir kömür tabakası toplanmaya başlar. Bunun kalınlığı bazen 15 metreyi bulur. Turbların kalori değeri düşük olduğundan yakacak olarak kullanılmaz.

4°. Linyit:

(Micrococus lignitium) adı verilen bakterilerin faaliyetiyle palm ve cypress gibi bitkilerin kömürleşmesi ile elde edilir. Yanma ısısı odun ve turblardan hayli yüksek olduğundan, bulunduğu yerlerde yakacak olarak kullanılır.

5°. Taşkömürü:

Kendisinden meydana gelen uçucu ürünlerin yanma ısılarının yüksek olmasından dolayı, çok iyi ısıtır. Kuru kuruya damıtılırsa çok kıymetli ürünler elde edilir. Laboratuvarda damıtma işi (Şekil: 11) de görülen apareyle yapılır.



(Şekil: 11)
Taşkömürünün kuru kuruya damıtılması

Alttan ısıtılan taşkömürü bozunur. Bozunma ürünleri çıkış yolunu takiben toplama kabına gelir. Bir kısmı orada sıvılaşır. Buna taşkömürü katranı denir. Sıvılaşmayan kısımda, gaz halinde dışarı çıkar. Yakıldığı vakit soluk, mavi bir alevle yanar. Bu da koklaşma gazıdır. Taşkömüründen de geriye gözenekli sincabî renkte bir kütle kalır ki; buna kok kömürü denir. Yanma ısısı yüksek ve kül miktarı az olduğundan çok iyi bir yakacaktır.

Katran kısmı; benzen, anilin ve homologları, naftalin ve buna benzer daha birçok aromatik bileşikleri ve asfalta benzer reçineli maddeleri

Eskiden katran, kok kömürü elde edilmesinde güçlük çıkartan bir ara ürün olarak kabul ediliyordu. Fakat o zamanlarda henüz 17 yaşında olan *William Perkin* katrandan mor renkli gayet güzel bir boya buldu. Ve bu suretle de büyük anilin boya endüstrisi doğdu. Bu genç İngiliz kimyacısının zaferinden dokuz yıl sonra her renkte boyalar, birçok eczalar, patlayıcı maddeler, hormonlar, vitaminler, esanslar hepsi görünüşü kirli ve pis olan katrandan elde edilmeye başlandı. Bugün katranın deri kanseri yaptığı bilinmektedir. Her halde ileride kanser tedavisinde de önemli bir başlangıç konusu olabilir.

6°. Antrasit:

(Sayfa: 41) de verilen çizelgede görüldüğü gibi karbon oranı % 94-97 arasında değişir. Yandığı zaman gayet az kül bırakır. Çok iyi bir yakacaktır.

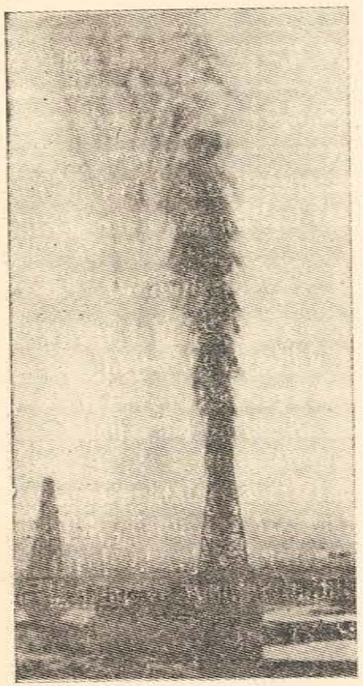
Katı yakacakların yanma ısıları

YAKACAK	KÜL MİKTARI	YANMA ISISI K. kalori/kg.
Kuru odun	% 1,5	3.700 »
Turb	5,5	3.000 »
Linyit, briket	5,4	4.860 »
Taşkömürü	6	7.500 »
Antrasit	4	7.800 »
Kok kömürü	8	7.000 »

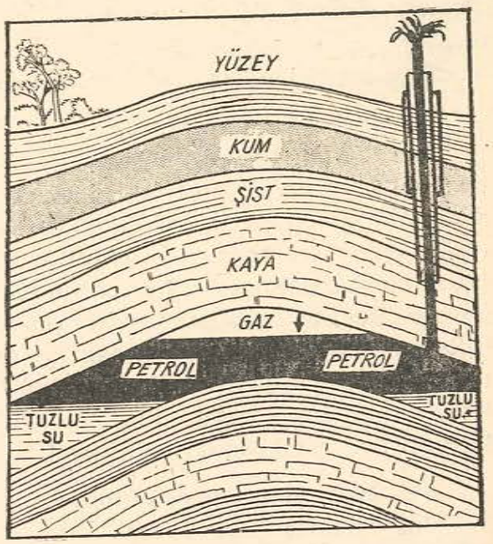
2.3 Akaryakıtlar.

1°. Petrol:

Ağır, yeşilimsi siyah renkte oldukça kıvamlı bir sıvıdır. Dünyanın birçok bölgelerinde rastlanır. En zengin petrol yatakları Amerika, Rusya, Romanya ve İran'da bulunmaktadır. Ülkemizde de Beşiri civarında Raman dağında petrole rastlanmış ve işletilmeye başlanmıştır. Batman'da kurulan modern rafineri ve damıtma tesisleriyle memleketimizin benzin ve mazot ihtiyacının büyük bir kısmı dahilden karşılanmaktadır. Petrolün kimyaca bileşimi bir hidrokarbonlar karışımıdır. Zengin petrol yataklarına ekseriya yerin 30-1000 metre derinliklerinde rastlanır. Üç katman halindedir (Şekil: 12, 13).



(Şekil: 12)
Açılan kuyulardan petrolün basınçla fışkırması



(Şekil: 13)
Yer katmanları arasında petrolün bulunuşu

Üst kısım metan, etan, propandan ibaret gaz karışımıdır. Petrolün gaz kısmı bazen yerin yarıkları arasından uzun süre çıkarlar. Bu cümleden olmak üzere Bakü civarında Apşeron bölgesinde eski İranlıların mukaddes ateşini meydana getiren gazlar hâlâ yanmaktadır. Memle-

ketimizde, Antalya kıyılarında Tahtalı dağ eteğinde de öteden beri bir alev çıkmaktadır. Orta kısımda ham petrol, en altta da tuzlu su vardır. Sonda neticesi gaz çıkışını takiben ham petrol, basınçla fırlar. Bazen pompalarla dışarı çekilir. Bu ham petrol doğrudan doğruya kullanılamaz. Temizlenip damıtılması gerekir.

2°. Petrolün menşei hakkındaki teoriler:

Petrolün menşei hakkında ileri sürülen birbirine karşıt iki teori vardır.

a) Mendelyef teorisi:

Bu teoriye göre, petrolün menşei inorganiktir. Petrol, metal karbürlerinin su ile bozunmasından meydana gelmiştir.

b) Engler teorisi:

Bu teoriye göre de, petrolün menşei organiktir. Engler bu fikrini gerçekleştirmek için, 1890 yılında organik olan balık yağından 20 - 25 atmosfer basınç altında 260 - 420°C de petrole benzer bir madde yapmıştır.

Bugün petrolün organik menşeli olduğu bilinmektedir.

3°. Petrolün rafinasyonu:

Ham petrol, kuyularından ya fışkırır, yahut pompalanır. Çoğu zaman ham petrolde emülziyon halinde tuz eriyikleri de bulunur. Ham petrolün inorganik olan bu tuz eriyiklerinden kurtarılması gerekir. Fakat henüz emülziyonu tam manasıyle ayıracak bir metot yoktur. Bilinenlerin en iyisi *Cotrell* metodudur. Hem petrol elektrikle yüklü iki levha arasından akıtılır. Burada kolloidal su damlacıkları daha büyük kümeler halinde birleşerek böylece yağ kısmından ayrılır. Sonra ham ürün içerisinde bulunan sülfür bileşikleri de ham ürünü CuO üzerinden geçirmekle temizlenir. Bu takdirde, bakır sülfür teşekkül eder. Petrol, katı halde bulunan bu sülfür parçacıklarından süzülerek ayrılır.

4°. Ham petrolün damıtılması:

Yukarıdaki şekilde temizlenmiş olan ham petrolde, teknikte kullanılan çok kıymetli kısımlar vardır. Bunlar ancak, (Sayfa: 45) teki çizelgede görüldüğü gibi, petrolün belirli sıcaklıklar arasında yapılan ayrımsal damıtılmasıyle elde edilir (Şekil: 14).

19 uncu yüzyılda petrol daha çok gazyağı elde etmek için damıtılırdı. Çünkü, o zamanlar gazyağı mükemmel bir aydınlatma vasıtası idi. 20 nci yüzyılda elektriğin aydınlatmada kullanılmaya başlanması, gazyağının bu hususdaki önemini kaybettirmiş, ayrıca patlarlı motörlerin keşfi dik-

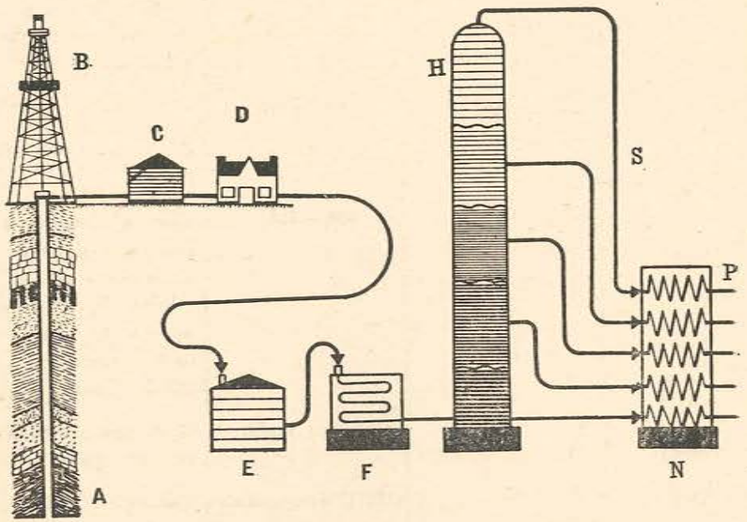
Petrolün ayrımsal damıtma ürünleri

ÜRÜNLER	HİDROKARBONLARIN KARBON SAYISI SINIRI	KAYNAMA NOKTALARI SINIRI °C	KULLANILIŞI
Sıvılaştırılmış petrol gazları (sıvılaştırılmış gaz yakıt S. G. Y.)	$C_1 - C_4$	—164, + 30	Yakıt (ipragaz, aygaz v.b. gibi), is yapmakta (karbon siyahı)
Petrol eteri, (nafta)	$C_5 - C_7$	30 — 90	Eritken, soğutucu ve kuru temizlemede.
Benzin	$C_5 - C_{12}$	40 — 200	Motor yakıtı olarak.
Jet yakıtı	$C_9 - C_{14}$	115 — 220	Jet motorları yakıtı olarak.
Gazyağı	$C_{12} - C_{16}$	200 — 315	Gaz sobalarında yakıt, gaz lambalarında aydınlatma vasıtası, özel şekilde hazırlanmış olanları da bazı dizel motorlarında yakıt olarak kullanılır.
Motorin (hafif mazot)	$C_{15} - C_{18}$	375°C ye kadar	Dizel motorlarında, fırınlarda yakıt.
Madenî yağ	$C_{16} - C_{20}$	350°C den yukarı	Makineleri yağlamada.
Gres, vazelin	C_{18} den yukarı	Yarı katı	Yağlamada, ilâç ve kâğıt sanayiinde.
Parafin	C_{20} den yukarı	Katı 51 — 55 ergir	Mum yapmakta, su geçirmez kumaşların yapılmasında.
Zift	—	Artık	Sentetik plastik sanayiinde, çatı kaplama, yer döşeme malzemesi ve koruyucu boya yapmakta, yolları kaplamakta.
Petrol koku	—	Artık	Yakıt olarak, karbon elektrotlar yapmakta.

kati benzin üzerine çekmiştir. Çünkü, benzin patlarlı motörlerin akaryakıtıdır. Bugün için ham petrol, daha çok benzin, mazot, jet yakıtı v.b. elde etmek için damıtılır.

Damıtma çoğu zaman ya gazyağından veya motorinden sonra kesilir. Geri kalan kısım da yakıt olarak veya kraking için ham madde olarak kullanılır.

Sıvılaştırılmış petrol gazları (S. G. Y.): Petrolün ayrımsal damıtma ürünleri arasında bir karbonludan, dört karbonluya kadar, adi şartlar altında gaz halinde bulunan hidrokarbonlar karışımı da ele geçer. Bunlar



(Şekil: 14)
Ham petrolün rafinasyonu ile damıtılmasını gösterir şematik resim. A: Ham petrol, B: Petrol kuyusu, C: Dinlendirme deposu, D: Tulumba dairesi, E: Rafineri deposu, F: Süzme sistemi, H: Damıtma kulesi, S: Ayrı ayrı damıtma ürünlerini veren kolonlar, N: Yoğunlaştırıcı, P: Damıtma ürünleri çıkış muslukları.

sıvılaştırılarak çelik tüpler içinde, yakıt olarak kullanılır (aygaz, ipragaz, mutfazgaz v.b. gibi). Memleketimizde de son yıllarda, evler dahil birçok yerlerde kullanılmaktadır. Zehirli değildir, yanma ısısı yüksektir, temizdir, is yapmaz ve kolayca taşınabildiğinden iyi bir gaz yakıttır, kullanılmadan önce nasıl kullanılacağı ilgililerden iyice öğrenilmelidir.

2.4 Petrolden Elde Edilen Benzin (Akaryakıt) Miktarını Artırmak. Ham petrol doğrudan doğruya damıtılırsa, elde edilen benzin az olur.

Benzin miktarını artırmak için bugün uygulanmakta olan çeşitli metotlar vardır. Bunlardan en önemlisi kraking (parçalama) metodudur.

Kraking metodu: Bilindiği gibi benzin, petrol içinde bulunan küçük moleküllü hidrokarbonların (C_5—C_{12}) bir karışımdır. O halde, ham petroldeki büyük moleküllü hidrokarbonlar paçalanarak, (C_5—C_{12}) sınırları içindeki hidrokarbonlara dönüştürülürse, petroldeki benzin yüzdesi de artırılmış olur. Bunun için, ham petrol, basınç altında yüksek sıcaklığa kadar ısıtılırsa, yüksek moleküllü hidrokarbonların bir kısmı parçalanarak daha küçük moleküllü hidrokarbonlara dönüşür.

Söz gelimi;

$C_{16}H_{34}$ hegzadekan molekülü,

$$C_{16}H_{34} \rightarrow \underset{\text{oktan}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{okten}}{C_8H_{16}}$$ moleküllerine

parçalanır.

Böylece, ham petroldeki benzin yüzdesi artırılmış olur. Bu itibarla, ham petrol kraking işleminden sonra damıtılırsa, elde edilen benzin miktarı fazla olur. Ham petrol doğrudan doğruya damıtılırsa, damıtma ürünlerinin % 23'ü benzin iken, kraking işleminden sonra damıtıldığı takdirde, bu oran % 44'e yükselmektedir.

Krakingte basınç ve sıcaklıkla birlikte katalizör de kullanılırsa, parçalama tepkimesi hem daha düşük sıcaklıkta, hem daha hızlı olur. Katalizör olarak çoğu zaman alüminyum klorür ve zirkonyum dioksit kullanılır.

Polimerizasyon metodu: Bu, kraking metodunun tam aksine bir metottur. Bu metotta, petrol gazları yani, metan, etan, eten, büten v.b. gibi küçük moleküllü hidrokarbonlar, polimerizasyon veya birleştirme yoluyle daha yüksek moleküllü hidrokarbonlar (C_5—C_{12}) haline dönüştürülür. Bunun için gazlar karışımı, alüminyum silikat v.b. katalizörler üzerinde ısıtılarak polimerizasyonları veya birleşmeleri sağlanır.

Örneğin, izobüten (izobütilen) C_4H_8, polimerize olarak C_8H_{16} okten molekülünü yapar. Bu da hidrojenle doyurularak oktana C_8H_{18} e dönüştürülür.

2.5 Sentetik (Suni) Akaryakıt.

Petrol kaynakları olmayan memleketler, akaryakıt ihtiyaçlarını sentetik (sunî) yoldan gidermeye çalışırlar. Ancak, sentetik akaryakıt, ham petrolün damıtılmasıyle elde edilen akaryakıta göre çok pahalı olup, onlarla rekabet edemez. Bununla beraber zamanla daha ucuza mal etmenin çareleri aranmaktadır. Sentetik akaryakıt elde etmek için geliştirilmiş olan metotların esasları özet halinde aşağıda açıklanmıştır.

1°. Bergius usulü:

Kömür toz haline getirilir. Parafin veya petrolün diğer ağır ürünleri içerisinde dağıtılır. Katalizörlerin etkisinde yüksek basınç altında hidrojen gazı ile sıcakta muamele edilirler. Bu takdirde, hem kömürün karbon iskeleti, hem de parafin molekülleri daha küçük parçalara ayrılırlar. Bu parçaların karbon atomları üzerinde, açıkta kalan tek elektronları da, hidrojen atomlarının tek elektronları ile ortaklaşırlar. Bu suretle, küçük moleküllü hidrokarbonlar karışımı, yani, benzin meydana gelir.

2°. Kataliz usulü:

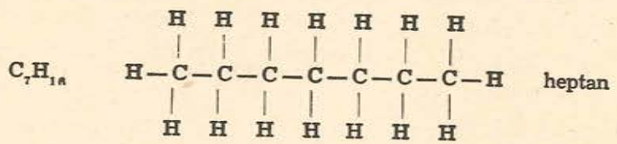
Hidrojenle zenginleştirilmiş olan *su gazı* özel katalizörlerin etkisi altında küçük moleküllü ($C_5 - C_{12}$) hidrokarbonlara dönüşür ki, bu karışım da benzinden başka bir şey değildir.

2.6 İyi Bir Benzinin Özellikleri.

İyi bir benzinin içerisinde, motorları kolay çalıştıracak miktarda uçucu hidrokarbonlar bulunmalıdır. Fakat, benzin içinde az da olsa yağımsı maddeler bulunmamalıdır. Bu gibi maddeler, supapların yapışmasına, tutukluk yapmasına sebep olur. Her şeyden önce de iyi bir benzin, motorların çekme gücünü artırır, litre başına daha fazla yol yapmasını sağlar.

Motorda vuruntu:

Silindirde, benzin ile hava karışımının normal yanmamasından, (çok erken yanmasından) ileri gelir. Bu takdirde, düzgün, sürekli bir çekme yerine, zaman zaman motorda tutukluk olur, bunun sonucu da ani sıçramalar ve sarsıntılar görülür. Bu hal, hem güç kaybına hem de motorun hırpalanmasına sebep olur. Benzinde bulunan açık zincirli ve dallanmamış hidrokarbonlar, vuruntuyu meydana getirirler. Örneğin,



heptan gibi.

Dallanmış açık zincirli (alifatik) hidrokarbonlar ile benzen gibi aromatik hidrokarbonlar ise silindirde daha yavaş, bir başka deyimle normal yandıkları için vuruntuya sebep olmaz. Bunun için özellikle otomobil motorlarının daha düzgün ve sürekli çekmelerini sağlar. Sarsıntı ve tutuklukları giderirler. Vuruntu yapmayan benzin elde etmek için, ham

petrol damıtılırken elde edilecek benzinde dallanmış alifatik hidrokarbonlarla, aromatik hidrokarbonların yeter miktarda bulunmasına dikkat edilir.

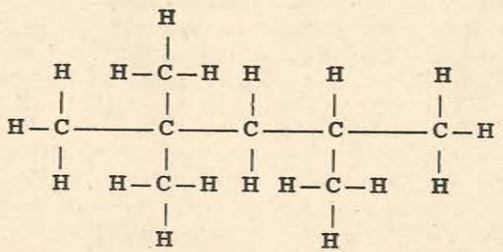
Vuruntu yapan benzinin vuruntusunu önlemek için de, benzine bazı maddeler katılır. Katılan bu maddelerin katalitik etkisiyle benzinin daha yavaş, yani, normal yanması sağlanarak, vuruntu yapması önlenir. Bu maddelerden en çok bilineni kurşun tetraetil $Pb(C_2H_5)_4$ dir. Kurşun tetraetil katılmış benzine kurşunlu benzin denir. Sadece motorlarda akaryakıt olarak kullanılır. Başka maksatlarla kullanılmaz. Çünkü, benzine katılan kurşun tetraetil zehirlidir.

Benzinin oktan derecesi:

Oktan derecesini ölçmek için yapılmış, standart içten yanmalı bir motorda ölçülen vuruntu sayısına o benzinin oktan derecesi denir. Az vuruntu yüksek oktan derecesini, çok vuruntu ise düşük oktan derecesini gösterir.

O halde, vuruntuyu azaltmak için, benzinin oktan derecesi yükseltilmelidir. Bunun için de benzin içerisine dallanmış alifatik hidrokarbonlarla, aromatik hidrokarbonlar katılır.

Oktan derecesini ölçmek için, standart deneme motorlarında oktanı ölçülecek benzin yakılır. Bulunan vuruntu sayısı, oktan derecesi bilinen yakıtlarla kıyaslanır. Bunlardan hangisinin vuruntu sayısına eşitse, oktan derecesi onunki kadardır. Kıyaslama yakıtı olarak normal heptan ve oktanın izomerlerinden biri olan 2,2,4-trimetil pentan (izooktan) kullanılır.


2,2,4-trimetil pentan.

2,2,4-trimetil pentanın oktan derecesi 100 dür. Buna karşılık normal heptanın oktan derecesi de sıfırdır. Şayet, benzin, % 90; 2,2,4-trimetil pentan (izooktan) ile % 10 heptan karışımından ibaretse oktan derecesi 90 dır. İyi bir benzinin oktan derecesi 95 ten yukarıdır. Bugün, kimyacılar izooktandan daha iyi, yani, oktan derecesi onunkinden daha yüksek akaryakıt (benzin) yapmışlardır. Ancak bunlar sadece uçak akaryakıtı olarak kullanılır.

OKUMA PARÇASI

Türkiye'de Petrol

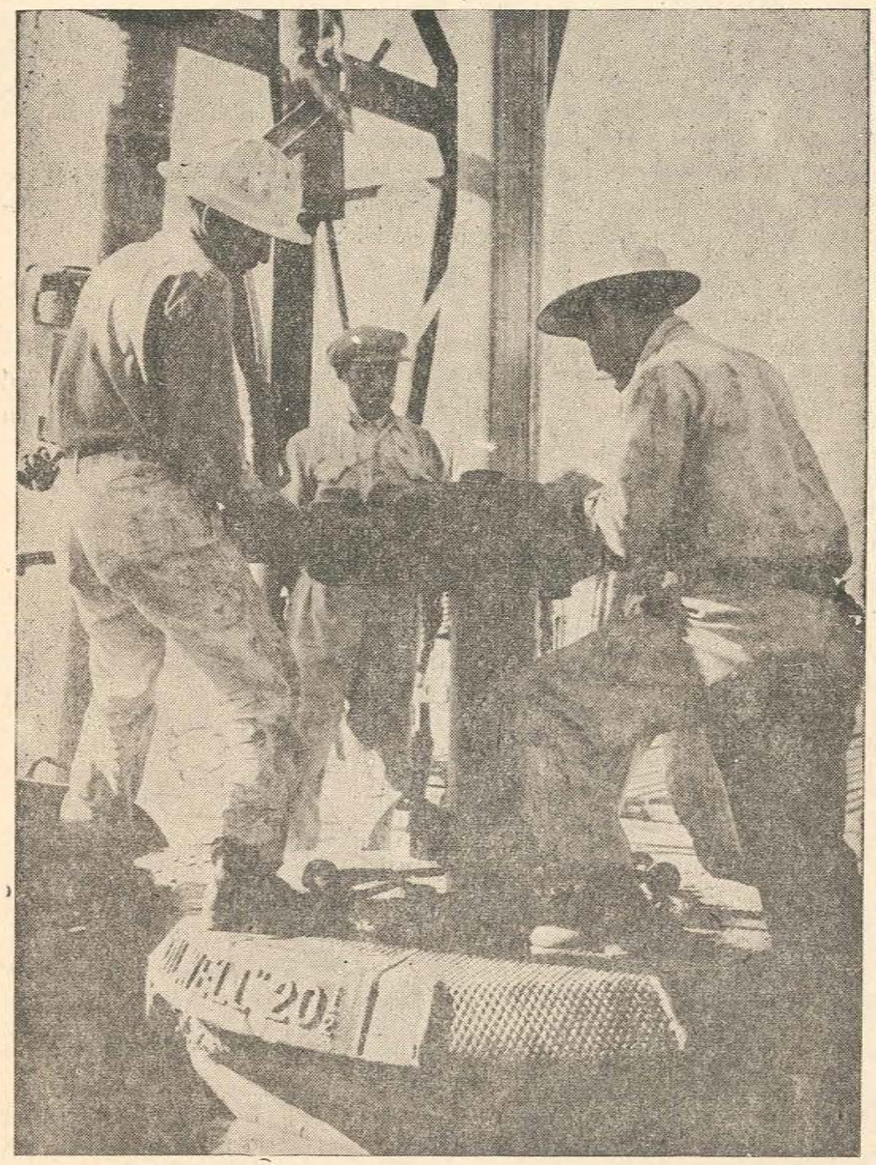
Türkiye'de petrol: Memleketimizde ciddî olarak petrol aranmasına 1935 yılında kurulmuş olan Maden, Tetkik ve Arama Enstitüsünce başlanmıştır. 1946 yılında Raman bölgesinde günde 11 ton verimli ilk petrol kuyusu açılmıştır. Bununla beraber, ticarî değerde petrol ancak, 1948 yılında yine Raman'da bulunmuştur. Daha sonra 1951 yılında Garzan petrol alanı da keşfedilmiştir.

1954 yılında Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (T. P. A. O.) kurulmuştur. Bu ortaklık o tarihe kadar Maden Tetkik ve Arama Enstitüsünce bulunmuş olan petrol alanlarını ve petrol tesislerini devralarak, daha hızlı bir tempo ile çalışmaya başlamıştır. Bunun sonucu 1961 yılında Raman ve Garzan alanlarına Batı Raman, Mağrip ve Kurtalan, 1963 te Bada ve Çelikli petrol, 1965 yılında da Dodan gaz alanları katılmıştır. 1955 yılında 15 241 metre olan sondaj, 1964 te 46 900 metreye yükselmiştir (Şekil: 15). Keza, 1955 yılında 178 596 tonluk petrol üretimi ile işe başlayan TPAO, üretim miktarını hızla artırmıştır. Bu cümleden olarak, 631 556 tonu TPAO ca, 289 832 tonu da diğer yerli ve yabancı petrol şirketlerince olmak üzere 1964 yılında memleketimizde toplam 921 418 ton ham petrol üretilmiştir. Üretim miktarını artırmak için her geçen yıl daha büyük gayretler sarfedilmektedir. 1968 yılında TPAO nın ham petrol üretimi 1 milyon tonu, toplam ham petrol üretimimizde 3 milyon tonu aşmıştır.

Rafineri çalışmaları: Yılda 300 000 ton kapasiteyle kurulan Batman rafinerisi, üretimdeki dar boğazlar giderilerek 700 - 750 bin tonluk bir kapasiteye ulaştırılmıştır. Halen sıvılaştırılmış petrol gazları (aygaz, ipragaz, mutfak gaz v.b. gibi) ve yüksek oktanlı benzin yapacak tesisler de ilâve edilmektedir. Ayrıca nafta ve gazyağı da dahil ham petrolün damıtma ürünlerinin her çeşidini yapacak hale gelmiştir. 1955 yılında 89 876 ton petrol işlenmişken bu miktar 1965 te 644 494 tona yükselmiştir. Böylece önemli miktarda döviz tasarrufu sağlanmaktadır. İmkânları bakımından gittikçe güçlenen TPAO nın yeni kuyularla petrol üretimini hızla artırmaya çalışması diğer şirketleri de hızlandırmıştır. Böylece memleketimizde üretilen toplam ham petrol ve ürünleri miktarı hızla artmaktadır. İlk hedef memleketimizin ihtiyacı olan yılda 8,9 milyon ton ham petrolü üreterek yurt içinde işlemektir.

Batman rafinerisinden başka, biri İzmit'te İpraş, diğeri Mersin'de Ataş olmak üzere birer milyon ton kapasiteli iki büyük rafineri daha çalışmaktadır. Her üç rafineride, yerine göre boru hattı (pipe-line) veya tankerlerle getirilen ham petrol rafine edilmektedir. Dördüncü rafineri kuruluşu da İzmir'de yapılmaktadır.

Petrokimya sanayii: Memleketimizde bu sanayii geliştirmek amacıyle Petrokimya Anonim Ortaklığı (Petkim) kurulmuştur. Ortaklık, bu sanayiinin temel ünitelerini yaptırmaya başlamıştır. Petkim sanayii de yurdumuza 350 milyon lira karşılığı döviz kazandıracaktır. Bu kuruluş tamamlandığı zaman, sunî gübreden fotoğraf filmine, naylon, orlon gibi sentetik maddelerden amonyağa kadar, tarım, tekstil ve filim sanayiinin hammadde ihtiyacı, ham petrolün damıtma artıklarından yapılacaktır. Böyle bir temel kuruluş sonucunda, yurdumuzda birçok sanayi kolu gelişecek ve diğer yeni yeni sanayi kolları da kurulacaktır.



(Şekil: 15)
Raman'da petrol kuyu çalışmasından bir görünüş

2.7 Gaz Yakacaklar.

Yanabilen gazlar borular vasıtasıyle istenilen yere kadar getirilir. Arzu edildiği zaman gaz musluğu açılarak yakılır.

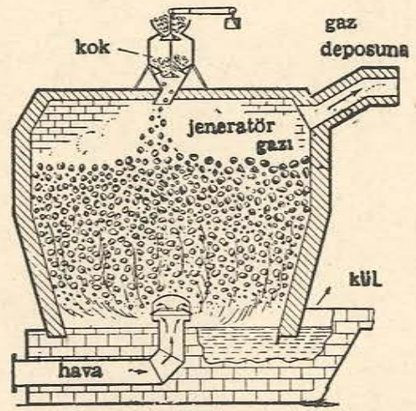
Alevi istenildiği gibi ayarlanabildiğinden ve yandıkları zaman kül bırakmadıklarından ideal yakacaklardır.

Doğal gaz yakacaklar: Petrol kuyularının ilk açılışında dışarı fışkıran ve çoğunu metan, etan gibi yanıcı gazların teşkil ettiği gaz karışmıdır. Petrolün oluşu sırasında meydana gelirler.

Yapma olanlar:

1°. Jeneratör gazı:

Yanma ısısı, su gazına nazaran üç kere daha azdır. (Litresinin verdiği ısı 1000 kaloridir.) 1000°C de kok üzerinden devamlı olarak hava akımı geçirilmek suretiyle elde edilir. Bu işlem (Şekil: 16) da şeması görülen fırınlarda yapılır.



(Şekil: 16)
Jeneratör gazının elde edilişi

Fırının yukarı kısmından kok yüklenir. Alt kısmından da hava gönderilerek kok yakılır. 1 000°C den sonra :

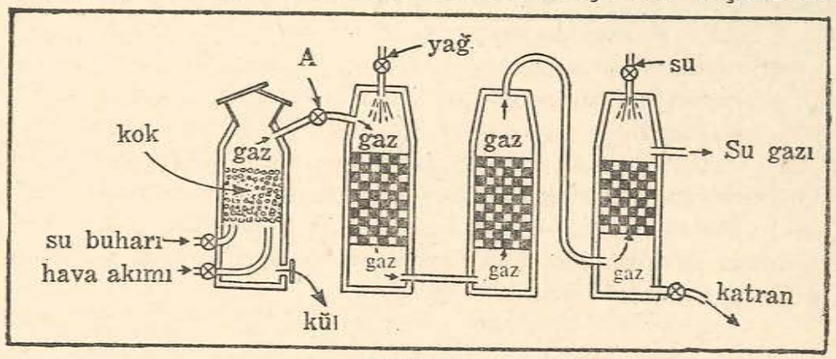
$$2C + \underbrace{4N_2 + O_2}_{\text{Hava}} \rightarrow \underbrace{2CO + 4N_2}_{\text{Jeneratör gazı}} + 53{,}200 \text{ K. kal.}$$

denklemde görüldüğü gibi jeneratör gazı elde edilerek şekilde gösterilen kısımdan dışarı çıkar. Alt taraftaki kapaktan da küller alınır. Alt katmanlarda yanma tam olur ve $C + O_2 \rightarrow CO_2$ teşekkül eder. Fakat CO_2 gazı yukarı doğru çıkarken karbon katmanları, karbondioksiti, $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ denklemine göre indirgeyerek yine yanıcı olan karbon monoksit haline

getirir. Jeneratör gazı; %30 CO ve % 6,9 hidrojen, bir miktar hidrokarbonlar ile % 60 yanıcı olmayan azot gazı ihtiva eder. Bu bakımdan yanma ısısı düşüktür. Fakat, teşekkülünde dışarıdan ısı istemeyip, dışarı ısı verdiğinden ekonomiktir. Buna rağmen, teknikte önemli bir gaz yakıt sayılmaz.

2°. Su gazı:

Su gazı (Şekil: 17) de şeması görülen fabrikada fasılalarla elde edilir. Yarı yarıya hidrojen ve karbon monoksit karışımıdır. Baştaki fırına



(Şekil: 17)
Su gazı elde edilişi

kok kömürü konur. Kok üzerine, fırının altında görülen borulardan birinden hava akımı, diğerinden de su buharı gönderilir. Önce hava gönderilir. Kok akkor hale gelene kadar yakılır. Başlangıçta teşekkül eden CO_2, fırının üstünde bulunan kapaktan dışarı salınır. Daha sonra, kızgın kok üzerine su buharı gönderilir. Tepkime sonucunda;

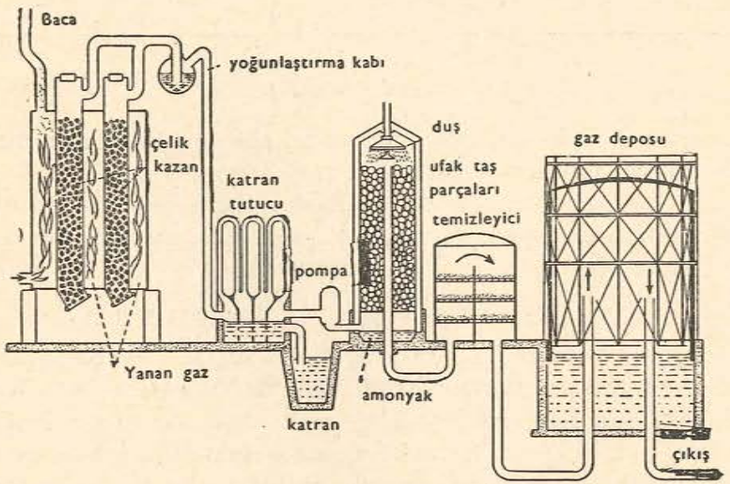
$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \qquad - 28{,}000 \text{ K. kal.}$$

denkleme göre CO ve H_2 karışımından ibaret su gazı elde edilir. Denklemde görüldüğü gibi, su gazı teşekkülü hariçten ısı isteyen (endoterm) bir tepkimedir. Onun için kok devamlı olarak soğur, sıcaklık belirli bir değerden aşağı düştüğü vakit, artık su gazı teşekkül etmez. Teşekkül süresi 4 dakikadır. Bu sürenin sonunda su buharı ve hava akımı kesilir. Şekilde «A» ile işaretlenmiş, sadece bir tarafa açılabilen kapak kapanır. Su gazı fırından alınır. Sonra fırına tekrar hava akımı gönderilerek kok üzerinde jeneratör gazı teşekkül ettirilir. Bu tepkimenin harice saldığı ısı ile fırın bir iki dakikada tekrar akkora kadar ısınır. Bunun üzerine fırına yeniden su buharı gönderilir. Ve bu şekilde birkaç dakikalık ara ile su gazı elde edilir. Meydana gelen kül, şekilde görüldüğü gibi fırının alt kısmından dışarı alınır. Kömür de üstteki kapaktan fırına yük-

lenir. Elde edilen bu su gazının yanma ısısı düşüktür, gayet soluk alevle yanar. Bundan dolayı teknikte ve aydınlatma işlerinde kullanılmaz. Kullanabilmek için üzerine yağ püskürtülmek suretiyle ısı değeri yükseltilir. Şekilde görüldüğü gibi raflara bölünmüş bir kuleden aşağıya inerken üzerine yağ püskürtülür, bu suretle yanma ısısı artırılmış olur. İkinci ve üçüncü kulenin raflarına Fe_2O_3 ve sönmüş kireç sürülmüştür. Gaz içerisinde bulunması muhtemel olan H_2S gazı, bunlar tarafından sülfür teşkiliyle tutulur. Henüz tamamıyle temizlenmemiştir. Üzerinde katran mevcuttur. Katrandan kurtarılması için de, üçüncü kuleden yükselirken yukarıdan su püskürtülür. Su, katran kısmını alır, aşağı iner ve su gazı da temizlenmiş olarak şekilde gösterilen yerden dışarı alınır.

3°. Havagazı:

Taşkömürünün kuru kuruya damıtılmasıyle elde edilen gaz karışımının (koklaşma gazı) temizlenmesiyle elde edilir. Yaklaşık olarak % 50 H_2, % 10 CO, % 35 CH_4 ve % 5 diğer hidrokarbonlardan ibaret bir gaz karışımıdır. Teknikte havagazı (Şekil: 18) de basit olarak şeması gösterilen havagazı fabrikasında elde edilir.



(Şekil: 18)

Havagazı fabrikasyonunu gösterir şematik resim

Şekilde işaret edilen çelik kazanlar içerisine, taşkömürü konur. Yanan gazlarla ısıtılır. 1000-1400°C de ayrışır. Meydana gelen gaz kısmı ile yüksek sıcaklıkta buhar halinde bulunan katran kısmı, borular arasından yükselerek yoğunlaştırma kabına gelir. Katranın büyük bir kısmı yoğunlaşarak kalır. Yoğunlaşmayan gaz kısmı, şekilde görülen yolu takiben katran tutucusuna gelir. Katranın son kısımları da burada tutulduktan sonra geri kalan gaz karışımında bulunan ve havagazının iyi özelliklerini bozan NH_3, H_2S ve HCN gazlarının temizlenmesi gerekir. Bu maksatla ham gaz, içerisi küçük taş parçaları ile dolu bir kuleden aşağıdan yukarıya doğru yükselirken üstten su püskürtülür. Püskürtülen su, yükselen gaz içindeki amonyağı eriterek aşağı indirir. Amonyaktan kurtulmuş olan gaz bu defa, raflarına demir oksit ve sönmüş kireç sürülmüş ikinci bir kimyasal temizleyiciye gönderilir. Burada H_2S; sülfür, HCN de, siyanür teşkiliyle tutulur. Böylece ham gaz, havagazı haline getirilmiş olup, gaz depolarına gönderilir. Havagazı içerisinde bulunan etilen, asetilen, benzen gibi hidrokarbonların karbon oranları fazla olduğundan havagazının parlak bir alevle yanmasını temin eder ve aynı zamanda yanma ısısını artırırlar. Böylece gaz, ayrıca zenginleştirme işlemine hacet kalmaksızın aydınlatma ve ısı kaynağı olarak kullanılır. Bugün için, havagazı aydınlatma hususunda artık elektriğe rekabet edemediğinden sadece ısıtma vasıtasıdır. Memleketimizde de Istanbul, Ankara ve İzmir gibi şehirlerimizde büyük havagazı fabrikaları vardır.

4°. Karışık gaz:

(Şekil: 17) de, fırındaki kok kömürü üzerine su buharı ile havayı beraber gönderirsek, neticede aynı fırında su gazı yerine, karışık gaz elde edilir. Yani, karışık gaz; su gazı ve jeneratör gazının bir karışımıdır.

Gaz yakacakların yanma ısıları

YAKACAK	YANMA ISISI K. kal./m³	YAKACAK	YANMA ISISI K. kal/m³
Havagazı	4000/4500	Karbon monoksit	3050
Su gazı	2500/2700	Hidrojen	3054
Kuvvet gazı	1200/1300	Metan	9495
Jeneratör gazı	800/1000	Asetilen	13950
Baca gazı	800/1000		

OKUMA PARÇASI

Zonguldak Sömikok Fabrikası

Kömür havzasından şistinden ayrılmış olarak gelen taşkömürü, normal olarak % 5 - 6 nemlidir. Bu kömür, ya doğrudan doğruya veya kurutulduktan sonra, kok fırınlarına doldurulur. Bir kok fırını eni 30 - 50 cm., boyu 10 - 14 m., yüksekliği 4 - 4,5 m olan ve

ateş tuğlasından yapılmış bir odadır. Kok fabrikalarında 20 - 60 oda, geniş yüzeyleri yan yana gelmek üzere dizilir. Her oda 10 - 20 ton kömür alacak büyüklüktedir. Bu kok fırınlarının taban tuğlalarının altında, jeneratörler vardır. Jeneratörler, üst kısımlarından, ısıtıcıların hava deliklerine tuğladan kanallarla bağlıdırlar. Ve bunların alttan da hava kanallarına bağlantıları vardır.

Çift ısıtıcılardan birine, jeneratörden gelen sıcak hava ile yanan gaz, müşterek fırın duvarlarını ısıttıktan sonra, bir kanal ile diğer ısıtıcıya ve oradan da ısıtıcının tabanındaki hava deliği yoluyle bitişik jeneratöre geçer. Bu jeneratörü ısıtır, sonra baca kanalına girer, buradan da havaya çıkar.

Çift ısıtıcılar vasıtasıyle fırınların tuğla duvarları aynı derecede ısıtılır. Kok fırınları, elde edilecek kokun cinsine göre 900 - 1200°C arasında çalışır. Fırınların ham gaz çıkış bacaları, 1 - 1,20 m. çapında ham gaz ana toplama borusuna bağlıdır. Bu boru da geniş çaplı borularla, ham gazın fırından emilmesine yarayan bir gaz tulumbasına bağlıdır. Bu bağlantılar üzerinde soğutucu ve katran ayırıcılar bulunmaktadır.

Nemli kömür, dönen bir silindir içinden geçerken sıcak gaz vasıtasıyle kurutulur. Kurutulan kömür çekiçle değirmenlerde öğütüldükten sonra, bir siloya depo edilir. Kömür silonun altına gelen üç veya dört ambarı bulunan huni şeklindeki arabalar vasıtasıyle alınarak kok fırınlarına doldurulur. Fırının doldurma kapakları kapatıldıktan sonra, fırının bacası, ham gaz ana toplama borusuna, ayırma kapağı açılmak suretiyle bağlanır.

Kömür, odalar içinde, sıcak duvarlar vasıtasıyle koklaşır. Belli bir pişme süresi sonunda, fırının; gaz ana toplama borusu ile bağlantısı ayırma kapağı yardımıyle kesilir.

Fırının doldurma kapakları ve yan kapıları açılır. Bundan sonra, itme makinesindeki bir dişli ile hareket eden bir tampon yardımıyle ateş halinde bulunan kok, dışarı itilerek söndürme arabası denilen tabanı bir tarafa meyilli bir arabaya alınır. Araba duş şeklinde su serpen bir kulenin altından geçerken, kok orada söndürülür. Sonra rampa denilen meyilli bir yere getirilir. Ve yan kapaklar açılmak suretiyle kok, arabadan dökülür. Bu şekilde elde edilen sömi - kok daha sonra satışa çıkarılır.

Briket :

Kurutulmuş kömür, % 7 - 8 arasında ziftle karıştırılıp, su buharı ile kuvvetlice ısıtıldıktan sonra, preslenmek suretiyle briket yapılır.

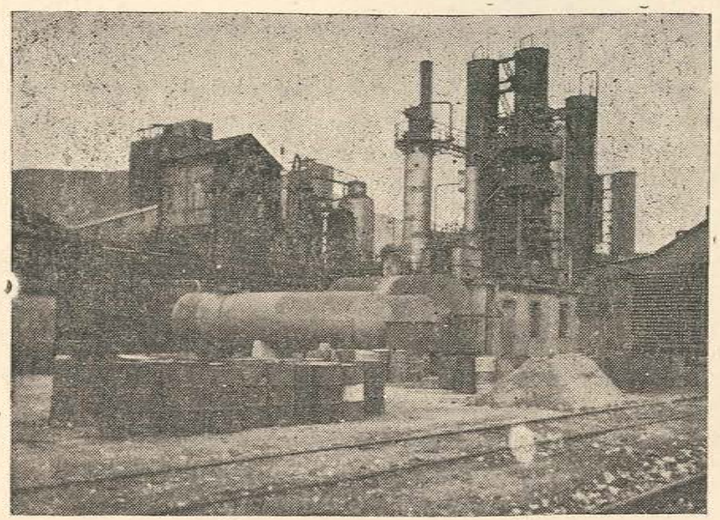
Ereğli kömürleri işletmesinde de briket aynen bu şekilde yapılmaktadır.

Karabük Kok Fabrikası :

Karabük Kok Fabrikasında, Zonguldak bölgesinden getirilen taşkömürü kok haline getirilir. Kömürü, kok haline getirmek için önce, kömür 3 mm. inceliğinde öğütülür. Sonra 20 ton kömür alan ve silis tuğlalarından yapılmış kapalı fırınlara doldurulur. Kömür burada dıştan sıcak gazlarla ısıtılır. Bu kuru damıtma sonucunda, kömürün içindeki su, % 10 - 12 oranında bulunan çeşitli hidrokarbonlar ve amonyak sarı bir duman halinde kömürden ayrılırlar. Geriye başlıca kısmı karbon olan ve kok denilen bir yakıt kalır. 18 - 20 saat devam eden bu pişme olayına *koklaşma* denir. Bu sürenin sonunda kok, kızgın halde fırından çıkarılır. Ve derhal su ile söndürülür. Kok, başlıca yüksek fırınlarda, döküm ocaklarında, gaz jeneratörlerinde ve sobalarda yakıt olarak kullanılır.

Zonguldak kömürlerimizin kok verimi yaklaşık olarak % 76 dır. Karabük Kok Fabrikasında her gün 1000 - 1100 ton kömür koklaştırılır. Kok fabrikaları ile büyük şehirlerin havagazı fabrikaları arasında büyük bir benzerlik vardır. Yalnız havagazı fabrikalarının

yaptıkları kok, yüksek fırınlarda ve döküm ocaklarında kullanılacak kadar sert değildir. Buna mukabil sobada daha kolay yanarlar. Ancak, yanma ısısı biraz daha düşüktür.



(Şekil: 19)
Karabük Kok Fabrikası yan ürünler kısmından bir görünüş

Koklaşma sırasında meydana gelen sarı duman (ham gaz), önce 30°C ye soğutularak içindeki katran ve amonyaklı su yoğunlaştırılır. Berraklaşan gaz, kuvvetli bir tulumba ile emilir. Ve amonyum sulfat işletmesine bırakılır. Burada gaz, doyurucu denen büyük kapalı kazanlarda % 2 H_2SO_4 lü ana su ile yıkanır. Gazdaki amonyak kalıntıları da ana sudaki H_2SO_4 ile birleşerek amonyum sulfata çevrilir. Daima doymuş halde bulunan ana sudan amonyum sulfat ince beyaz kristaller halinde çekilir, savrularak ana sudan ayrılır, kurutulur ve çuvallanır. Amonyum sulfat çok aranan azotlu sunî bir gübredir. Bir ton kömürden 6,5 - 7 kg. amonyum sulfat elde edilir. Bu işletme için gerekli sülfürik asit gene Karabük'teki Sülfürik Asit Fabrikasından temin edilir.

Amonyağı alınmış gaz, yüksek bir kulede içine su püskürtülerek 20°C ye soğutulduktan sonra benzen - yıkama kulelerinden geçirilir. Buradan benzen elde edilir. Bir ton kömürden 10 kg. ham benzen çıkar.

Gazdan ayrılan ham katran da özel kazanlarda damıtılır ve sayısız kıymetli maddeler elde edilir (bk. sayfa: 156).

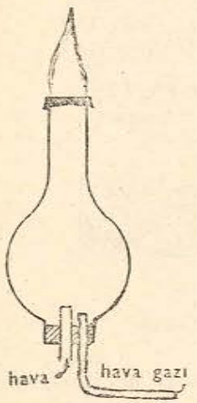
Bir ton Zonguldak kömüründen 37 kg. ham katran elde edilir. Bu maddeler ayrıldıktan sonra geri kalan gazın yanma ısısı 4500 K. kal/cm³ tür. Bir ton kömürden 290 - 300 m³ gaz çıkar. Böylece kok fabrikasında günde yaklaşık olarak 33 000 m³ gaz elde edilir (normal şartlar altında).

Genel olarak kok fabrikaları yan ürünleri, dünya kimya endüstrisinin temel maddeleridir. Her gün karşılaştığımız binlerce madde: Aspirin, atebrin gibi ilâçlar, türlü

boyar maddeler, D.D.T. ve naftalin gibi haşere öldürücüler, otomobil yakıtları, yol yapı gereçleri, bazı plastik maddelerin sentezinde kullanılan fenol, tarımda kullanılan gübreler, millî savunma için patlayıcı maddeler, alev yağları, hep kok fabrikalarında elde edilen yan ürünlerden yapılır.

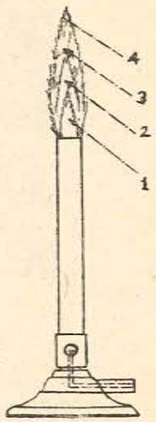
2.8 Alev ve Alevin Mahiyeti.

1°. Alev; iki gaz arasında çok şiddetle meydana gelen bir tepkime alanıdır. Yanıcı bir gaz veya buhar hava ile temasa getirilerek uygun bir sıcaklığa kadar ısıtılırsa *(alevlenme sıcaklığı)* alev elde edilir. Devamlı alev elde edebilmek için, iki gazdan birisinin devamlı olarak aynı yerden çıkması, diğerinin de bunu kuşatması gereklidir.



(Şekil: 20)
Karbonun yanması

DENEY: Bir lamba şişesi alınır. Bunun alt tarafına uygun iki delikli bir mantar sokulur. Deliklerden içeriye, birisi uzun, diğeri kısa iki boru uzatılır. Şişenin üst tarafına da ince bir tel kafes gerilir (Şekil: 20). Borulardan birinden hava, ikincisinden havagazı gönderilir. Hava borusu kapatıldıktan sonra, tel kafes üzerinde havagazı yakılırsa sarı, isli bir alevle yandığı görülür. Bir süre sonra, hava borusu açılarak şişeye bol miktarda hava gönderilirse, tel kafes üzerindeki alevin daha küçük ve soluk mavi olduğu görülür. Tel kafesten maksat, şişenin içerisindeki gaz karışımının patlamasını önlemektir.



(Şekil: 21)
Bunzen beki

Bu durum şöyle açıklanır :

Havagazı yanarken, içindeki doymamış hidrokarbonların bozunmasıyle meydana gelen küçük karbon zerrecikleri, yanması için yeter miktarda hava bulamazsa, yanan gaz içerisinde yükselirken çok ısınır. Alevin sarı olmasını sağlar. Bol havada bu karbon zerreleri de tamamen yandığından, alev isli sarı değil, soluk mavidir. Gayet tabiî olarak, ısıtma değeri de sarı alevden daha yüksektir.

2°. Bunzen beki alevi ve alevinin kısımları:

Bunzen beki de yukarıdaki esasa göre yapılmıştır. Sadece burada şişe yerine düşey durumda metal bir boru vardır (Şekil: 21).

Borunun altından havagazı gönderilir. Borunun alt ucunda da boruyu çevreleyen sıra ile hava delikleri vardır. Bu delikler üzerinde, bir metal yüzük bulunur. Bu yüzük, sağa, sola hareket ettirilmek suretiyle, hava deliklerinden boru içerisine gönderilen hava ayarlanır. Bunzen beki alevi incelenirse 4 kısım görülür.

a) Gaz ve hava karışımından ibarettir. Henüz tutuşma sıcaklığına kadar ısınmadığından, bu bölgede yanma yoktur. Mavi - yeşilimsi renkte bir konidir (1).

b) Burada hidrojen ve karbon monoksit yanarlar. Aynı zamanda doymamış hidrokarbonlar, karbon zerrelerine parçalanarak etrafa ısı yayarlar. Karbon zerrereleri henüz tamamen yanmadığından burası ışıklı sarı bir konidir (2).

c) Karbon monoksit, hidrojen ve metan bu bölgede yanmaya devam ederler. Karbon zerrecikleri de akkora kadar ısınarak yanarlar. Bu bölgenin dış sınırları belirli değildir. Kaybolmuş durumdadır. Buraya görünmez bölge denir (3).

d) Bu, en dış bölgedir; alevin etrafını sarar, bol oksijenden dolayı yanma tamamlanmıştır. Renk soluk mavidir (4).

3°. Alevin yükseltgen ve indirgen kısımları:

Yukarıda anlatılan bölgelerden dıştaki konide, yanma tam olduğundan ve oksijen de bol bulunduğundan bu bölgeye yükseltgen bölge denir. Buraya sokulacak metaller yükseltgenerek oksit haline geçerler. Bir numaralı bölge indirgen bölgedir. Isısı yoktur, burada cisimler yanamazlar.

DENEY: Bunzen beki alevine yatay olarak bir kibrit çöpü sokulursa, kibrit çöpünün uç kısımlarının yandığı, fakat indirgen bölgeye isabet eden orta kısmının yanmadığı görülür. İndirgen bölgeye bir miktar baryum sulfat getirilip bir süre bekletilirse, baryum sülfüre indirgenir.

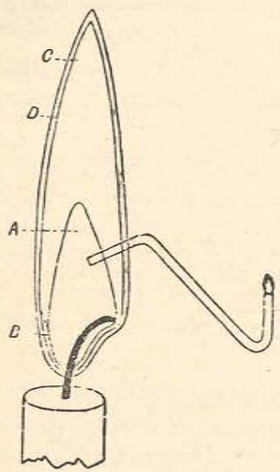
$$BaS + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2S.$$

Bunun böyle olduğu, indirgenmesi gereken kütleye, HCl dökülürse, yukarıdaki denklem gereğince H_2S çıkışından anlaşılır.

4°. Mum alevinin kısımları:

Mumun yanabilen maddesi, katı olan yağ asitleridir. Bunlar karbon, hidrojen ihtiva ederler. Isı etkisi ile ergirler. Ergidikçe fitil çıkar, fitilin etrafını bu maddelerin buharları sarar. Böylece başlatılmış olan alevle yanma devam eder.

DENEY: Yanan bir mum üzerine fitile temas edecek şekilde, bir kâğıt parçası kapatalım. Bir müddet sonra kâğıt çekilip incelenirse,



Mum alevinin kısımları
(Şekil: 22)

üzerinde isten bir halka görülür. Sonra (Şekil: 22) de görüldüğü gibi, alevin merkezine kıvrık bir boru sokup, diğer ucu yakılırsa alevle yandığı görülür.

Yukarıdaki deneylere dayanarak mum alevini inceleyelim:

a) Orta kısımda, fitilin etrafını çevreleyen bölge (A) ışıksızdır. Burada sadece karbon bileşiklerinin buharları vardır. Yanma yoktur.

b) Bu kısımda, (A) konisinin etrafını çevreleyen mavi şerit halinde bir alevden ibarettir.

c) Yanmayan bölgeyi saran kısımdır (C). Yanma vardır. Fakat tam değildir. Bundan dolayı sarı ışıklı bir alevle yanar.

d) (C) yi saran soluk mavi renkli bir bölgedir. Kolaylıkla görülmez. Mum alevinin yükseltgen olan kısmı burasıdır (D).

BÖLÜM : 2

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

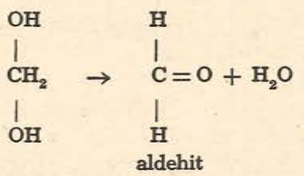
1 — Yakacak nedir? İyi bir yakacakta ne gibi özellikler aranır?
2 — Genel olarak yakacakları sınıflandırarak, bunlardan gaz yakacakları ısı ve ekonomik değerler bakımından diğerleri ile mukayese ediniz.
3 — Laboratuvarda cam balon, mantar, cam boru, lastik boru ve geniş ağızlı bir tüp kullanarak hazırlayacağınız bir aygıtla;
   a) Koklaşma gazı elde ediniz,
   b) Elde ettiğiniz bu gazı yakarak alevini inceleyiniz,
   c) Koklaşma gazının, aydınlatma vasıtası ve yakıt olarak kullanılabilmesi için, temizlenmesi gerekir. Niçin?
4 — Havagazında, asetilen nasıl aranır? Açıklayınız ve laboratuvarda deneyini yapmaya çalışınız.
5 — Havagazı içersinde yaklaşık olarak, % 10 oranında bulunan CO gazı son derece zehirli olmasına rağmen, neden havagazından çıkarılmak istenmez?
6 — Benzin sentezine hangi düşüncelerden hareket edilerek başlanmıştır?
7 — Memleketimizde halihazırda işletilmekte olan petrol kaynağı var mıdır? Varsa nerelerdedir? Petrolün bir memleket için önemini belirtiniz.
8 — Bek alevine bir kibrit çöpü sokulunca, neden orta kısmı yanmaz da kenarları yanar?..
9 — Bek alevinin indirgen ve yükseltgen kısımlarının kimyasal deneylerle nasıl anlaşılacağını açıklayınız.

BÖLÜM 3

ALKOLLER, GENEL ÖZELLİKLERİ, METİL ALKOL, ETİL ALKOL, İZOMERİ, ÇOK DEĞERLİ ALKOLLER (GLİKOL, GLİSERİN) VE ETERLER

3.1 Alkoller.

Hidrokarbonlarda, bir hidrojen yerine bir hidroksil (OH) grubunun girmesiyle türeyen bileşiklerdir. Ancak, alkollerde; bir karbon atomu yalnız bir hidroksil (OH) grubu taşıyabilir. Birden fazlasını taşıyamaz. Bir an için bir karbon atomuna birden fazla OH grubunun bağlandığını kabul etsek bile;



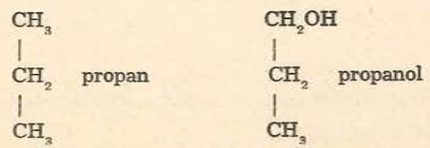
denklemine göre aynı karbonda olan iki OH grubundan kolaylıkla bir molekül su ayrılarak, alkol yapısı bozulur. Aldehit denilen organik bir bileşik meydana gelir. Alkollerin değerliği moleküldeki hidroksil sayısına bağlıdır. Bir OH varsa bir değerli, iki OH varsa iki değerlidir v.b. Birden fazla değerli olan alkollere polialkoller denir. Polialkollerin genel özellikleri tatlı olmalarıdır. (Gliserin, sakkaroz v.b. gibi.)

3.2 Alkollerin Sınıflandırılması.

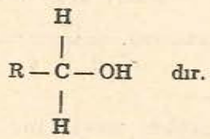
Alkoller yapıları bakımından üç sınıfa ayrılırlar :
1°. Birincil (primer),
2°. İkincil (sögonder),
3°. Üçüncül (tersiyer) alkoller.

1°. Birincil (primer) alkoller:

Açık zincirli bir karbon iskeletinde, iki uçta bulunan karbonlardaki hidrojenlerden biri yerine «OH» grubunun girmesiyle türeyen alkollerdir. Örneğin:

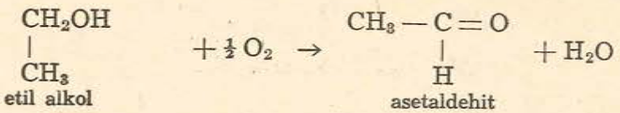


Propandan türeyen bu alkol, tarife göre, birincil bir alkoldür. Dikkat edilirse «OH» ı taşıyan karbon atomunda iki hidrojen ile bir alkil grubu vardır. Öyleyse bunların genel formülleri:

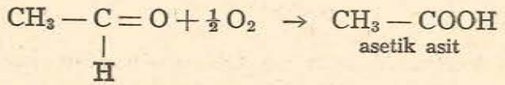


dır.

Birincil alkoller, kolaylıkla yükseltgenirler. Aşağıdaki denklemlerde görüldüğü üzere ilk kademede aldehit, ikinci kademede organik asitler meydana gelir. Etil alkol birincil bir alkoldür.

a) 

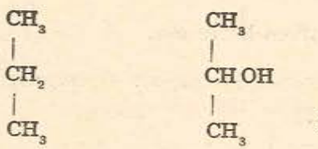
etil alkol — asetaldehit

b) 

asetik asit

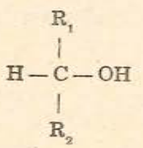
2°. İkincil (sögonder) alkoller:

Karbon iskeletinde ortada bulunan karbonların hidrojenleri yerine «OH» grubunun girmesiyle meydana gelen alkollerdir. Örneğin:



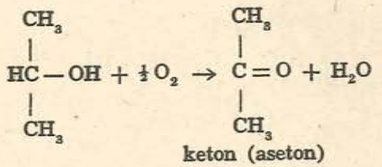
gibi.

Propandan türeyen bu alkol, tarife göre ikincil bir alkoldür. Yukarıda birincil alkoller için söz konusu edilen düşünceye göre bunların genel formülleri de;



şeklinde gösterilir.

İkincil alkoller birincilere nazaran güç oksitlenirler. Oksitlenme ürünü olarak ketonlar meydana gelir.



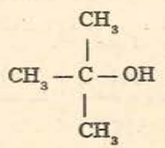
keton (aseton)

Ketonlar, karbon iskeleti bozulmadan daha fazla oksitlenemezler.

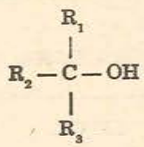
3°. Üçüncül (tersiyer) alkoller:

«OH» ı taşıyan karbon atomunda hiç hidrojen bulunmayan, buna karşılık 3 tane alkil grubu bulunan alkollerdir. O halde, en basit üçüncül alkol, 4 karbonludur.

Genel formülleri;



gibi.



dır.

oksitlenmezler. Zorlanacak olursa, yapıları CO_2 ve H_2O teşkiliyle bozunarak oksitlenirler.

3.3 Alkollerin Adlandırılması.

Alkoller çeşitli şekilde adlandırılır. Alkolün türemiş olduğu hidrokarbonun adının başına *oksi* kelimesi getirilir. Oksi metan, oksi etan,... v.b. veya alkol molekülünde bulunan alkilin isminin sonuna *alkol* kelimesi eklenir. Örneğin:

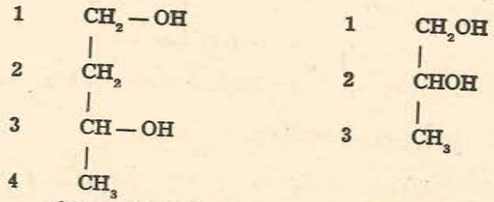
C_2H_5OH — etil alkol; C_3H_7OH — propil alkol; gibi.

Son olarak da Cenevre adlandırma sistemine göre alkollere isim vermek için, alkolün türemiş olduğu doymuş hidrokarbonun adının sonuna alkolü ifade etmek üzere *ol* eki getirilir.

CH_3OH — metanol; C_2H_5OH — etanol; C_3H_7OH — propanol; gibi.

Eğer alkol, polialkol ise adlandırmada «OH» grubunun sayısı ile hangi karbon atomuna bağlı olduklarını da ifade etmek gerekir. Bunun için iskeletteki karbon atomları numaralanır. Adlandırmada «OH» lar hangi

karbona bağlı ise onların numaraları Türkçe olarak, alkolü meydana getiren hidrokarbondan sonra yan yana söylenir. Sonra «ol» ekinin önüne Latince «OH» sayısı getirilir. Örneğin:



bütan-1,3-diol

propan-1,2-diol şeklinde.

3.4 Alkollerin Genel Özellikleri.

Alkoller de hidrokarbonlarda olduğu gibi homolog sıra teşkil ederler.

ALKOLLER	FORMÜLLER	K.n.	YOĞUNLUĞU	SUDAKİ ERİRLİĞİ
Metanol	CH_3OH	66°C	0.80	Sonsuz
Etanol	C_2H_5OH	78°C	0.80	»
Propanol	C_3H_7OH	97°C	0.81	»
Bütanol	C_4H_9OH	117°C	0.81	7/100
Pentanol	$C_5H_{11}OH$	137°C	0.82	1/100

Yukarıdaki çizelgede birbirini takibeden mono-alkollerin molekülleri arasında, CH_2 kadar fark olduğundan, birbirlerinin homologlarıdır. Görüldüğü gibi, homolog alkollerin özellikleri metanolden itibaren tedricî surette değişmeye başlar. K.n., yoğunluğu büyür. Sudaki erirlikleri azalır. Bu cümleden olmak üzere, alkollerin ilk dört karbonluya kadar olanları yanıcı, hoş kokulu; dört karbonludan on karbonluya kadar olanları hoşa gitmeyen (nahoş) kokulu sıvılardır. Daha yüksek molekülleri ise katı maddelerdir.

$$H-OH \qquad R-OH$$

formüllerinde görüldüğü gibi, alkol molekülü su molekülüne çok benzer. Bu benzerlik birçok özelliklerinde de görülür. Örneğin: Bir sodyum parçası, etil alkol içerisine atılacak olursa, etil alkol de su gibi sodyuma etki ederek, hidrojen gazı çıkartır. Geriye tuza benzer, yarı kristal bir madde kalır. Bu maddeye sodyum etilat denir. Genel olarak sıvı halde bulunan

alkoller Na ile tepkimeye girerler. Ve tepkime sonucunda hidrojen gazı açığa çıkar. Sodyum alkolat meydana gelir.

$$R-OH + Na \rightarrow \underset{\text{alkolat}}{R-ONa} + \tfrac{1}{2}H_2$$

Burada sodyum metali, alkolün, alkol hidrojenine, dış yörüngesindeki tek elektronu vererek onu serbest hale geçirir. Etil alkolden geriye kalan (-1) değerli etilat anyonu ile «Na» katyonu, sodyum etilat teşkiliyle birleşirler. Alkolatlar sabit değildir. Su ile derhal ayrışarak kendisini meydana getiren alkol ve NaOH'a dönüşürler.

$$R-ONa + HOH \rightarrow R-OH + NaOH$$

Alkollerin önemli özelliklerinden birisi de inorganik ve organik asitlerle birleşerek *ester* denilen bileşikleri meydana getirmeleridir (Bölüm: 6). Alkollerin molekülünde OH hidroksil kökü varsa da turnusola baz etkisi yapmazlar. Çünkü, «OH» kökü, iyon halinde değildir. Sadece 1 elektron ortaklaşması yapabilecek bir OH grubudur. Alkol molekülleri elektrolit değildir.

3.5 Alkollerin Elde Ediliş Şekilleri.

Önce önemle belirtelim ki, her alkolün kendine has teknik elde ediliş yolları vardır (sırası geldikçe görülecektir). Bundan başka bir de genel elde ediliş yolları vardır.

1°. Hangi alkol elde edilecekse, onun alkil halojenür bileşiği alınır. Su içerisinde dağıtılmış gümüş oksit veya metal hidroksitlerle muamele edilir.

a) $2R-Br + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2R-OH + 2AgBr$

b) $R-Br + NaOH \rightarrow R-OH + NaBr$

denklemlerince alkol çıkar, (a) da dibe çöken gümüş bromürden, süzülerek alkol saf olarak elde edilir. (b) de damıtma yolu ile NaBr den ayrılır.

2°. Alkollerin oksitlenmesi ile elde edilen aldehit, yağ asiti veya ketonların indirgenmesi ile; bu iş için adı geçen maddeler nikelin katalitik etkisi altında indirgen olan H_2 gazı ile tepkimeye sokulur.

3.6 Alkollere Örnekler.

1. METİL ALKOL

(metanol)

CH_3OH

Metandan türeyen bir alkoldür. Kimyaca adı *metanol* dür.

Elde edilişi: Odunların kuru kuruya damıtılması ile elde edilir. Bundan dolayı odun ruhu da denir.

DENEY: (Şekil: 10) daki düzen aynen hazırlanır ve tüpe konan odun parçaları, alttan kuvvetlice ısıtılırsa, odun parçaları bozunur. Bozunma ürünleri şekilde görülen toplama kabına gelir. Burada bir kısmı yoğunlaşır, bir kısmı da gaz halinde çıkar.

Toplama kabında yoğunlaşan kısımda, ayrı fazlar halinde iki sıvı katmanı vardır. Alttakine ham odun ruhu, üsttekine odun katranı denir. İşte ham odun ruhu da başlıca metanol, asetik asit ve aseton karışımıdır. Bu karışımın ayrımsal damıtılması ile metanol saf olarak elde edilir. Son zamanlarda sentetik yoldan bol ve daha ucuz olarak elde edilmektedir.

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH \quad + Q$$

denklemine göre, karbon monoksit ve hidrojen gazları karışımı, çinko oksit ile krom oksit karışımından ibaret bir katalizör üzerinde 400°C de yüksek basınç altında metanole dönüşür. Verim; oldukça boldur. Tepkime iki yönlüdür, metanol yönü ekzotermdir. Sıcaklık ne kadar düşerse, metanol o kadar bol elde edilir. Fakat, düşük sıcaklıklarda da tepkime hızı çok az olduğundan pratikte mümkün değildir. Denkleme dikkat edilirse, metanol lehine bir hacım azalması vardır. NH_3 sentezinde (Lise I. Kimya Ömer Bayın) olduğu gibi, etki-tepki prensibine göre, karışıma basınç yapılırsa, tepkime metanol lehine çevrilir. Örneğin: Katalizör üzerinde 400°C ve 150 atmosfer basınç altında bol miktarda elde edilir. Bu sentez, amonyak fabrikalarında da yapılabildiğinden ve ($CO + H_2$) karışımı ucuz olduğundan, bugün için metanol en ucuz alkoldür.

Özellikleri:

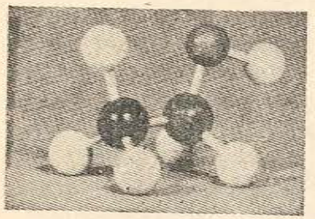
Kendine has bir kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. 66°C de kaynar, D = 0,796 dır. Su, eter gibi eritkenlerde her oranda erir. Çok zehirlidir. İçildiği zaman gözleri kör eder. Aynı zamanda, bütün bileşikleri de

zehirlidir. Özellikle yağlar için iyi bir eritkendir, parlak olmayan bir alevle yanar. Sebebi de molekülündeki karbon yüzdesinin düşük olmasıdır. Üzerine alkali metaller etki ederler. Örneğin :

$$CH_3OH + Na \rightarrow CH_3ONa + \tfrac{1}{2} H_2$$

denkleminde olduğu gibi sodyumla, sodyum metilat denilen bileşiğini; asitlerin etkisiyle de esterleri yapar.

$$CH_3OH + HCl \rightarrow \underset{\text{klor metil esteri}}{CH_3Cl} + H_2O \quad \text{gibi.}$$



2. ETİL ALKOL

(etanol)

C_2H_5OH

Mayalanma (Fermantasyon):

Bitkisel ve hayvansal yapıya sahip, mikroskopik organizmaların verdikleri mayanın katalitik etkisi ile, bazı organik maddelerin bozunması olayıdır. Örneğin: Şekerli bir usare mayaların katalitik etkisine bırakılırsa, bir nevi değişikliğe uğrayarak tadını kaybeder. Sonra şeker kısmı aşağıda gösterilen denklem gereğince karbon dioksit ve etil alkole parçalanır.

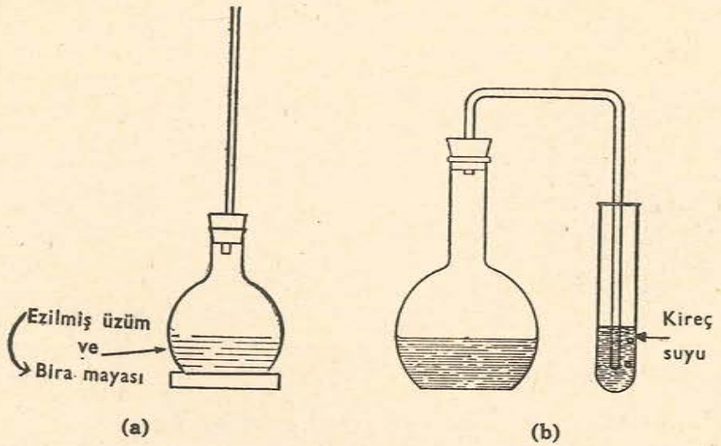
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

bu olaya *alkolik mayalanma (fermantasyon)* denir.

(Şekil: 23 a) da görülen balon içerisine üzüm şekeri veya ezilmiş üzüm konur ve üzerine bir parça bira mayası katılır. Balon bir su hamamı üzerinde sıcaklığı 30 - 35°C yi geçmemek üzere ısıtılırsa, mayanın etkisi ile şeker, fermantasyona uğrar. Çıkış borusu vasıtasıyle gaz ürünleri kireç suyuna gönderilirse, kireç suyu bulanır. Bu da fermantasyonda CO_2 meydana geldiğini gösterir. Fermantasyon tamamlandıktan sonra, balon, ağzına 70 - 80 cm. uzunluğunda bir cam boru takılarak ısıtmaya devam edilir. Borunun ucundan çıkan buharlar ateşlenirse yandığı görülür. Bundan da alkolün teşekkül etmiş olduğu anlaşılır. Yukarıda alkolik fermantasyonda karışıma *(ferment) maya* katıldı. Fakat söz konusu olan fermentler havada da vardır, kendileri için uygun bir ortam bulurlarsa yer-

leşir, orada ürer ve karakterlerinin gerektirdiği katalitik etkiyi yaparlar. Yalnız saf bir ortamda örneğin: % 100 lük şeker eriyiğinde üreyemezler. Fermentlerin katalitik etkilerinin bir yönde olabilmesi için, her şeyden önce çok saf olmaları icap eder. Bu bakımdan, son zamanlarda fermentler kültür halinde saf olarak üretilip, fermantasyon karışımına katılmaktadır.

Fermantasyon yoluyle alkol elde edilişi sanayide çok önemlidir. Bunun için modern fabrikalar kurulmuştur (Şekil: 24).



(Şekil: 23 a, 23 b)
Alkolik fermantasyon

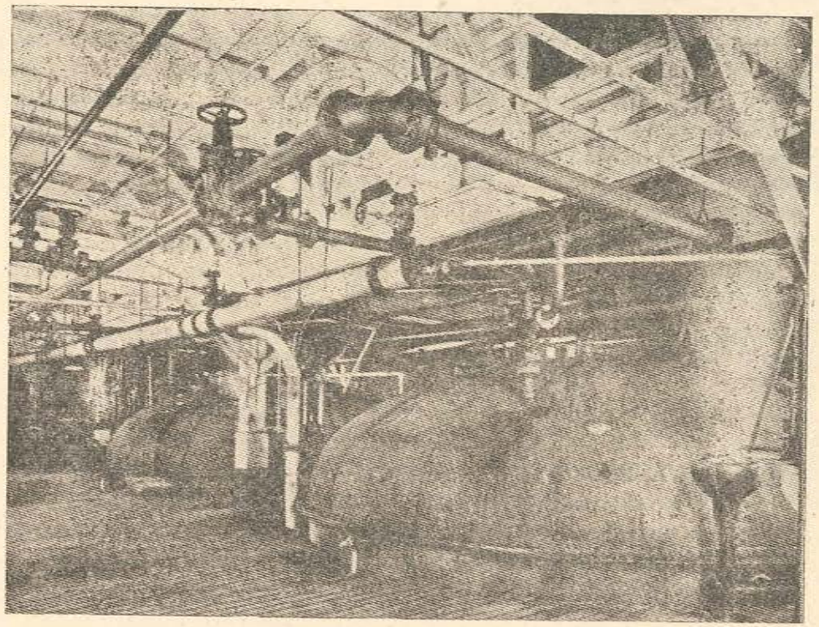
Etil alkolün elde edilişi:

Kimyaca *etanol* dür. Halk arasında ispirto olarak bilinir.
İki yol ile elde edilir. Fermantasyon yolu, sentetik yol.

1°. Fermantasyon ile etil alkolün elde edilişi:

Üzümler ezilip, sap ve kabuklarından ayrılır. Elde edilen üzüm suyu, esasen kabuğunda bulunan şarap mayasının etkisi ile birkaç saat içinde fermantasyona uğrar. Ve 14 gün devam eder. Buna esas fermantasyon denir. Son zamanlarda üzüm suyuna şarap mayaları kültür halinde elde edilerek katılmaktadır. Tali fermantasyonda iki, üç ay sürer. Nihayet elde edilen bu alkollü karışımdaki, alkol yüzdesi % 15'i geçmez. Çünkü, fermentler % 15 ten fazla alkollü ortamda yaşayamazlar. Yüzdesi daha yüksek veya saf alkol elde etmek istenirse, karışım ayrımsal damıtmaya tabi tutulur. Ve neticede % 96 lık alkol elde edilir. Alkol elde edilmesinde

bugün için başlangıç ürünü, üzüm şekeri değil; nişastalı maddeler, dolayısıyle patatestir.



(Şekil : 24)
Sanayide; karbonhidratlardan fermantasyon yoluyle alkol elde edilişi. Şekilde her birisi yaklaşık olarak 200 000 litre olan fermantasyon fıçıları görülmektedir.

Patates önce ezilir; sonra, birkaç atmosferlik basınç altında su ile ısıtılır. Elde edilen bulamaç üzerindeki basınç ani olarak kaldırılırsa patates hücreleri parçalanarak nişastaları açığa çıkar. Ortama katılan maya, yani, *diyastas* maddesi nişastayı glikoza dönüştürür. Glikozda bilindiği gibi, alkolik fermantasyona uğrayarak alkolü meydana getirir. Bugün Türkiye'de mısır, melas gibi maddelerden alkol yapılmaktadır (Bölüm: 7).

2°. Sentetik alkol:

Kalsiyum karbür (karpit) den elde edilir. Bunun için, *karpit alkolü* de denir. Önce, kalsiyum karbür su ile muamele edilirse,

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

denklemi gereğince asetilen verir. Bu da $Hg(NO_3)_2$ ın katalitik etkisi altında, tekrar bir molekül su ile birleşerek :

$$H-C\equiv C-H + HOH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$$

denklemince aset aldehiti meydana getirir. Aset aldehit, nikelin katalitik etkisi altında hidrojenle indirgenecek olursa, aşağıdaki denklem gereğince etil alkol elde edilir.

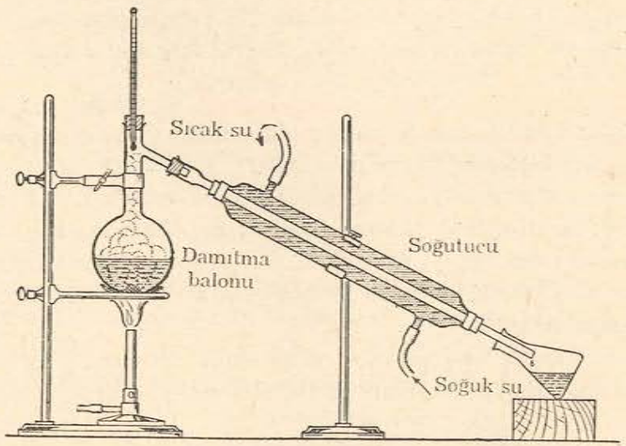
$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + H_2 \rightarrow \underbrace{CH_3-CH_2-OH}_{\text{etil alkol}}.$$

Mutlak alkol:

% 100 lük saf alkoldür. % 96 lık alkolden saf alkol yapmak için, içindeki % 4 sudan kurtarmak gerekir. Bunun için sönmemiş kireç kullanılır. Bu madde, karışıma atılırsa su ile birleşerek sönmüş kireç haline geçer ve dibe çöker. Üstteki alkolde damıtılarak mutlak alkol halinde elde edilir. Ancak alkol suya karşı çok hassas olduğundan, şişenin ağzı biraz açık kalsa bile, derhal su çekerek yüzde oranı düşer.

Alkolün damıtılması:

(Şekil: 25) teki aygıt yardımıyle yapılır ve suyun damıtılmasına benzer.



(Şekil : 25)
Laboratuvarda alkolün damıtılması

Alkolometre:

(Şekil: 26)
Alkolometre

Alkol yüzdesini ölçmeye yarayan bir araçtır (Şekil: 26); üst kısmı uzun ve dar, alt kısmı kısa ve geniş olan bir cam borudur. En altında, içinde saçma taneleri veya civa bulunan bir kısım vardır. Bu, alkolometreyi sıvı içerisinde düşey tutmaya yardım eder. Böylece, okuma hatasının önüne geçilmiş olur. Aygıtın bölmesi şöyle yapılır: Önce saf suya batırılır, hizasına (0), mutlak alkole batırılır, hizasına 100 işareti konur. Her ikisi arası 100 parçaya bölünür.

Etil alkolün özellikleri:

Karakteristik, ferahlatıcı bir kokuya sahip, renksiz bir sıvıdır. Eskiden beri gelenek olarak alkollü içkiler keyif verici bir madde olarak içilir; az miktarda alındığı vakit vücuda tembih edici bir etki yaptığı için, sindirimi kolaylaştırdığı v.b. gibi faydalarından bahsedilirdi. Bugün için alkolün çok az miktarının dahi vücut denen makineyi harap ettiği ve hatta etkisinin nesilden nesile intikal ettiği bilimsel bir gerçektir. Bu bakımdan hükümetler dahi alkollü içkilerden yüksek vergi alır. Diğer maksatlar için kullanılan alkollerin vergisi çok daha azdır. Etil alkol içilmesin diye bazen boyar maddeler ile metil alkol katılarak denature edilir.

Kimyasal özellikleri :

Alkali metallere etki eder. Örneğin: Sodyum ile,

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + \tfrac{1}{2}H_2$$

denklemi gereğince sodyum etilat yapar. Sodyum etilat, beyaz kristallerden ibaret bir maddedir. Su ile muamele edilirse, yine etil alkolü verir.

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

Etil alkolde iyot eritip, üzerine NaOH eriyiği katılırsa, sarı kristaller halinde iyodoform elde edilir (bk. sh. 25).

Alkol *(Bacterium aceti)* adlı bakterilerin verdiği fermentlerin etkisi ile fermantasyona uğrayarak sirkeyi meydana getirir. Organik ve inorganik asitlerle birleşerek esterleri yapar (bk. sayfa: 107).

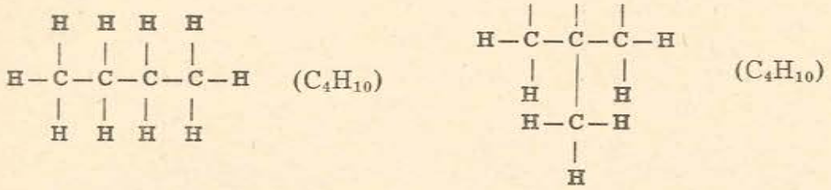
Kullanılışı:

Yanma ısısı kilogram başına 7080 K. kal. dir. Bu bakımdan ısıtma vasıtası olarak kullanılır. İyi bir eritkendir. Özellikle parfümcülükte (parfümeride) esanslar alkolde eritilir. Bazı boyaların, alkollü içkilerin, sirkenin, eterin sentezinde ve ayrıca, donmayı geciktirme maddesi olarak kullanılır.

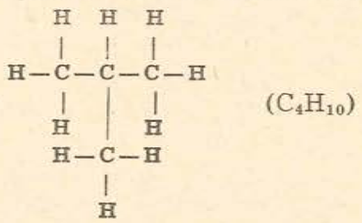
3.7 İzomeri.

Aynı kapalı formülle gösterilen; fakat konstitüsyonları farklı olan maddelere *izomer* maddeler ve bu olaya da *izomeri* denir. Bu gibi maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri başka başkadır. Esasen organik bileşiklerin özelliklerini tayin eden etken (faktör), atomlarının uzaydaki diziliş şekli; yani konstitüsyonlarıdır.

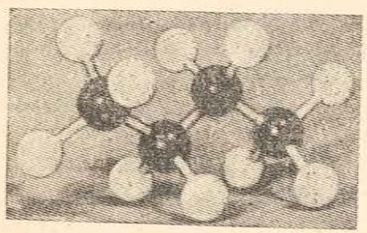
Hidrokarbonlarda izomeri, bütandan başlar. Bütanın iki izomeri vardır.



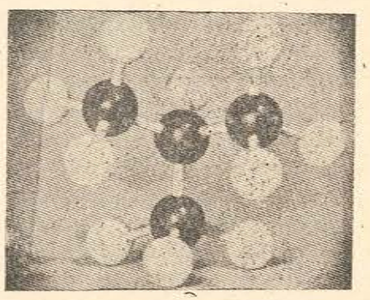
(C_4H_{10}) normal bütan



(C_4H_{10}) izo bütan



Normal bütanın molekül modeli



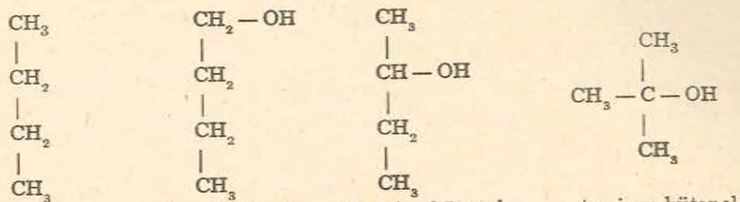
İzobütanın molekül modeli

Birincisine normal bütan, ikincisine de izobütan denir. Hidrokarbonlarda karbon sayısı arttıkça izomer sayısı da artar. Sayfa 73 teki çizelge bu hususta gerekli bilgiyi vermektedir.

Parafinlerin izomer sayılarını gösterir çizelge

FORMÜL	İZOMER SAYISI	FORMÜL	İZOMER SAYISI
CH_4	0	C_7H_{16}	9
C_2H_6	0	C_8H_{18}	18
C_3H_8	0	C_9H_{20}	35
C_4H_{10}	2	$C_{10}H_{22}$	75
C_5H_{12}	3	$C_{13}H_{28}$	802
C_6H_{14}	5		

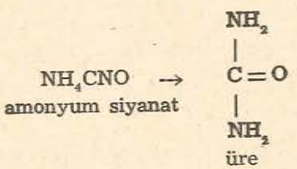
Bütanı tekrar ele alalım: Bütandan, aşağıda açık formülleri yazılı üç türlü; primer, sögonder ve tersiyer alkolleri türetebiliriz.



bütan — primer bütanol — sögonder bütanol — tersiyer bütanol

Her üçünün de açık (konstitüsyon) formülleri ayrı olmakla beraber kapalı formülleri aynı ($C_4H_{10}O$) olduğundan, izomer maddelerdir. İşte karbon bileşikleri sayısının bir milyondan fazla olmasının önemli sebeplerinden biri de bu izomeri olayıdır (bk. sayfa: 13).

İzomeri olayına, tarihî bir örnek ile son verelim. *Wöhler;* amonyum siyanatı ısıtarak, organik bir bileşik olan üreyi elde etti (sayfa : 14).



$NH_4CNO \rightarrow$ amonyum siyanat — üre

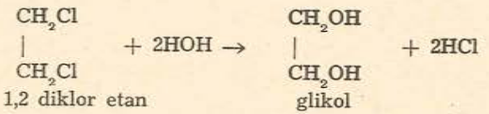
görülüyor ki, her ikisinin de kapalı formülleri aynı ve (CH_4N_2O) olduğundan izomer maddelerdir.

3.8 Çok Değerli Alkoller:

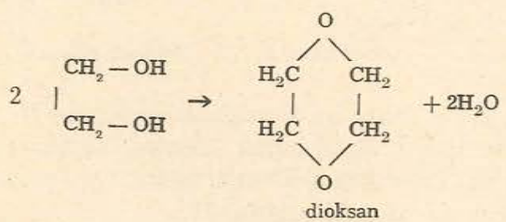
Moleküllerinde birden fazla hidroksil (OH) grubu bulunan alkollerdir. Polialkoller de denir. En basitleri glikol ve gliserindir.

1. Glikol:

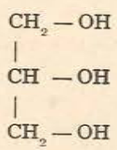
Kimyaca adı etan diol veya dioksi etandır. 1,2 diklor etanın su ile ısıtılarak hidrolize uğratılması ile aşağıdaki denkleme göre elde edilir.



Renksiz, D = 1,115, k.n. 197°C olan tatlımsı bir sıvıdır. Esasen bütün polialkoller tatlıdırlar. Bu, onların, genel özelliklerinden biridir. Glikol son zamanlarda otomobil radyatörlerinde alkol yerine, ticarette *(Prestone)* adı altında donmayı geciktirme maddesi olarak kullanılır. İki molekül glikolden iki molekül su çıkartmak suretiyle *dioksan* denilen bir madde elde edilir. Dioksan, suda erimeyen birçok organik madde için, iyi bir eritkendir. Glikolden daha ucuz ve daha az uçucudur. Suyu çıkarmak için su çekici bir madde olan sülfürik asit kullanılır.



2. Gliserin: $C_3H_5(OH)_3$

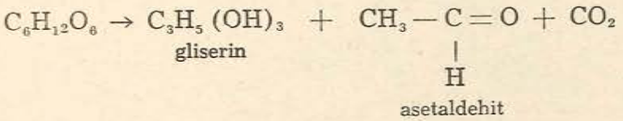


Kimyaca adı *propan triol*'dür. Yoğunluğu D = 1,264, kaynama noktası k.n. 290°C, e.n. 17°C olan renksiz, kıvamlı, şiddetli su çeken, alkol ve su ile her oranda karışabilen bir sıvıdır.

Elde edilişi (iki türlü elde edilir):

1 — Gliserin, yağ asitleri ile esterleşmiş bir vaziyette doğal yağların bileşiminde bulunur. Bundan dolayı doğal yağların hidroliziyle (sabunlaştırılmasıyle) elde edilir.

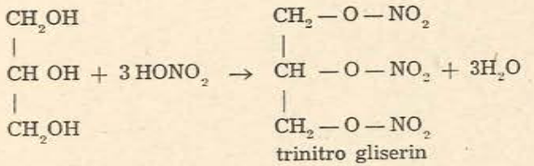
2 — Üzüm şekerinin fermantasyonu ile, ancak, fermantasyon sonucunda gliserin elde edebilmek için, fermantasyonu gliserin verecek yöne çevirmek gerekir. Bunun için de karışıma katalizör olarak sodyum bisülfit $NaHSO_3$ katılmalıdır. Bu takdirde reaksiyon;



denkleminin gösterdiği şekilde olur. Gliserin, asetaldehit ve karbon dioksit meydana gelir.

Kimyasal özellikleri:

Gliserin aynı zamanda inorganik asitlerle de ester teşkil eder. Bunlar arasında nitrik asitle aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi:



bir esterleşme olur. Ve *trinitro gliserin* esteri meydana gelir. Olağanüstü patlayıcı bir maddedir. Bu bakımdan çok önemlidir. Sadece nitrogliserin de denir.

DENEY: Bir porselen pota içine 10 cm³ dumanlı nitrik asit, iki katı derişik sülfürik asit konur. Meydana gelen bu karışım dıştan buzlu su ile soğutulurken, üzerine, takriben 15 - 20 dakika içerisinde, damla damla 5 cm³ gliserin ilâve edilir. Tepkime ürünleri, ikinci bir kaptaki soğuk suya dökülür (Dökerken dikkatli ol!!). Bu takdirde, nitrogliserin sarı yağ kıvamında suyun altında toplanır. Ayrılarak alınan bu nitrogliserinden birkaç damlasını süzgeç kâğıdı üzerine döküp, kâğıt kuruduktan sonra vurulursa patladığı görülür.

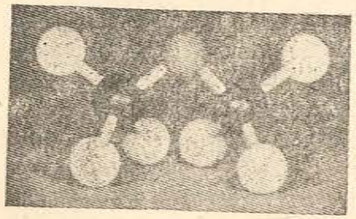
Nitrogliserin çok kolay patlar. Korunması güçtür, *kizelgur* denilen sünger görüntüsünde, silisyum dioksitten ibaret bir maddeye emdirilerek muhafaza edilir. Bu da şiddetli bir patlayıcı maddedir. Fakat patlayabilmesi için inisial patlama ister. Buna *dinamit* denir. İsveçli bilgin *Alfret Nobel* bulmuştur.

---

[*] Nitrogliserin deneyinin tehlikeli olduğu düşünülerek yapılmaması tavsiye edilir.

Kullanılması:

Patlayıcı madde yapılmasında, donmayı geciktirme maddesi ve nem çekici olarak kullanılır. Bilhassa tütünlerin nemi, gliserin ile alınır.



3.9 Eterler.

«R» bir alkili göstermek şartıyle eterlerin genel formülleri;

$$R-O-R \quad \text{dir.}$$

Buna göre, suyun iki hidrojeni yerine iki alkil grubunun geçmesiyle türetilmiş bileşikler olarak tarif edilebilir. Eter molekülünde bulunan alkillerin ikisi de birbirinin aynı ise bu etere basit, eğer aynı değilse, karışık eter denir.

Örneğin :

CH_3-O-CH_3 basit, $CH_3-O-C_3H_7$ karışık eterdir.

3.10 Genel Elde Ediliş Yolları:

1°. İki molekül alkolden bir molekül su çıkarmakla elde edilir.

2°. Bu usulle hangi eter elde edilecekse, aynı alkil grubunu taşıyan bir alkolat alınır ve yine, eterdeki ikinci alkili taşıyan bir alkil halojenürle muamele edilir. Örneğin; *Metil etil eter* elde edilmek istensin, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi

$$CH_3-ONa + C_2H_5-Br \rightarrow CH_3-O-C_2H_5 + NaBr$$ elde edilir.

Bu usulün eterleri elde etmekte hiç bir pratik önemi yoktur. Fakat, eterlerin yapılarını aydınlatma bakımından önemlidir.

3.11 Adlandırılmaları.

Arka arkaya iki alkilde söylenir. Sona eter kelimesi eklenir. Örneğin: $CH_3-O-C_2H_5$ (metil etil eter) gibi. Eğer basit eterse, alkillerin sayısı söylenir. «Dimetil eter» veya «dietil eter» şeklinde.

3.12 Eterlere Örnek.

ADİ ETER

$$C_2H_5-O-C_2H_5$$

Kimyaca adı *dietil eter* veya *dietil oksit*'dir.

Elde edilişi:

Yukarıda anlatılan genel elde ediliş şekline göre etil alkolden H_2SO_4 ile su çıkarmakla elde edilir. Tepkime iki kademede tamamlanır.

a) $C_2H_5-OH + SO_2(OH)_2 \rightarrow SO_2\begin{matrix}OH\\O-C_2H_5\end{matrix} + H_2O$

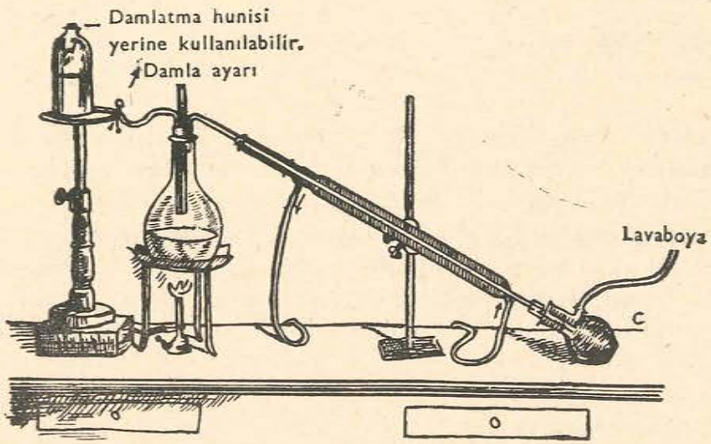
etil sulfat asiti

b) $SO_2\begin{matrix}O-C_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5OH \rightarrow SO_2(OH)_2 + C_2H_5-O-C_2H_5$

dietil eter

Önce, etil sulfat asiti olur. Alkolün aşırısında dietil eter teşekkül eder ve sülfürik asit katalitik etkisini yaparak tepkime ortamından değişmemiş olarak çıkar.

DENEY: Laboratuvarda bu iş, (Şekil: 27) deki gibi hazırlanan bir apareyle yapılır.



(Şekil: 27)

Laboratuvarda eter elde edilişi

Balon içine eşit hacımda, örneğin, 50 şer cm^3 lük etil alkol ve derişik H_2SO_4 konur. Karışım 130 - 140°C ye kadar ısıtılır. Bu takdirde, eter teşekkülünün ilk safhası olur. Yani, etil sulfat asiti teşekkül eder. Sonra damlatma hunisi yardımıyle tekrar damla damla etil alkol dökülür. Meydana

gelen eter buharları soğutucudan geçer ve «C» kabında toplanır. Eter çok uçucudur. Adi sıcaklıkta önemli derecede buharlaşan ve kolay ateş alabilen bir madde olduğundan, toplama kabında yoğunlaşmayan buharların mutlaka şekilde görüldüğü gibi bir lastik boru ile lavaboya verilmesi gerekir. Tepkime sıcaklığı 150°C geçmemelidir. Ayrıca, etilen teşekkülünü önlemek için alkolün aşırısı kullanılmalıdır (bk. sayfa: 30).

Özellikleri:

Renksiz, akıcı, karakteristik kokuya sahip bir sıvıdır. Az koklanacak olursa sinirleri uyararak (tembih ederek) ayıltıcı, fazlaca koklanacak olursa bayıltıcı etki yapar. Yoğunluğu, D = 0,72, ergime noktası e.n. —21°C, kaynama noktası k.n. 34,6°C dir. Çok uçucu ve yanıcı bir sıvıdır. Buharları havadan iki defa ağırdır. Su ile çok az karışır (ancak 1/10 oranında).

DENEY: Bir tüp içine bir miktar su ve eter konur. Şiddetle sallanacak olursa, ilk anda birbirleriyle karışmış gibi olurlar, fakat, biraz sonra eter tabakası ile su tabakası tekrar ayrılır.

Kullanılması:

Çok kıymetli anestezik bir maddedir. Tıbbî operasyonlarda bayıltıcı olarak kullanılır.

DENEY: Avuç içerisine bir miktar eter dökülecek olursa, derhal buharlaştığı ve bu arada buharlaştığı yerin soğuduğu görülür. (İzahını düşününüz!) Bu özelliğinden faydalanarak küçük eter tüpleri yapılabilir. Bu tüp baş aşağı getirilip musluğu açılırsa, eter buharları ve sıvı halindeki eter çok ince bir şerit halinde basınçla dışarı fırlar. Örneğin: İstenilen bir organa devamlı olarak tutulursa orayı devamlı olarak soğutarak o kısmı uyuşturur. Bu özelliğinden dolayı da lokal anestezide kullanılır [*].

Yağlar, reçineler ve diğer birçok organik maddeler için çok iyi bir eritkendir. Bu bakımdan birçok yerlerde ve özellikle organik kimya laboratuvarlarında çok kullanılır.

---

[*] Eterin tüpten dışarıya basınçla ve sürekli olarak fırlayabilmesi için, tüpü alt tarafından az da olsa ısıtmak gerekir. Bundan dolayı lokal anestezide, operatörler tarafından eter tüpleri yerine daha elverişli olan klordtyl tüpleri kullanılmaktadır.

BÖLÜM : 3

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — Alkollerin sınıflandırılmasını yapınız ve kimyasal özellik bakımından aralarındaki farkları açıklayınız.

2 — Metanolün sentez yolu ile elde edilmesindeki düşünce tarzını kısaca açıklayınız.

3 — Mayalanma olayını bir iki örnek vererek anlatınız.

4 — Etil alkolün sentetik olarak nasıl elde edileceğini denklemlerle gösteriniz.

5 — Alkolometrede 0 — 100 arası 100 eşit parçaya bölünmez. Niçin?

6 — Etil alkolün büyük bir kısmı niçin denatüre edilerek satılır?

7 — İzomeri nedir? Açıklayınız.

8 — C_6H_{14} formülünden ibaret hidrokarbonun beş izomerinin mümkün olduğunu açık formüller yazarak gösteriniz. Sonra her birini ayrı ayrı adlandırınız.

9 — Nobel ödülünün mahiyeti nedir? Bu hususta kitaplar karıştırarak bilgi edininiz.

10 — Avucunuza bir parça eter dökünüz. Bir süre sonra eter buharlaşır ve avucunuz soğur. Bu soğumanın sebebini açıklayınız.

11 — Sadece tüp, cam borular, cam balon, lastik boru, mantar kullanarak eter sentezinde kullanılabilecek bir aparey şekli çiziniz.

12 — Cenevre Adlandırma Sistemine göre aşağıdaki alkolleri adlandırınız:
a) $CH_3—CHOH—CH_3$, b) $CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$ c) $CH_3—CHCH_3—CH_2OH$,
d) $CH_2OH—CH_2—CHOH—CH_3$ Cevap: c) 2-metil, propan-1-ol

13 — Aşağıda (a) sütununda gösterilen hidrokarbonların her birinden türetilmiş olan alkolleri (b) sütunundan, bu alkollerin adlarını da (c) sütunundan seçerek yazınız:
(a) CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14},
(b) $CH_3—OH$, $C_3H_7—OH$, $C_2H_5—OH$, $C_6H_{13}—OH$, $C_4H_9—OH$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_5H_{11}—OH$,
(c) Bütanol, etil alkol, metanol, hegzanol, pentanol, glikol, propanol.

PROBLEMLER:

14 — 2 mol-gram dietil eter elde etmek için % 70 lik kaç gram etil alkol gereklidir. Hesaplayınız?. Cevap: 262,8 gr.

15 — Problem 14 de hesaplanan alkolden N.Ş.A. kaç litre etilen gazı elde edilebilir? Cevap: 89,6 lt.

16 — (a) 2-metil, propan-2-ol'un açık formülünü yazınız, (b) Bu alkolün yanmasından N.Ş.A. kaç litre karbon dioksit gazı meydana gelir. Hesaplayınız, (c) Bu alkol yapı bakımından hangi cins bir alkoldür.
Cevap: (b) 89,6 lt. (c) Tersier alkol

17 — Yandığı zaman 55 gr. CO_2 veren etil alkol, ne kadar glikozun mayalanması ile elde edilebilir? Cevap: 56,7 gr.

BÖLÜM 4

ALDEHİTLER VE KETONLAR

4.1 Aldehitlerin Tanımı.

Birincil alkoller bir defa yükseltgenirse, aldehitler meydana gelir. Alkollerin yükseltgenmesi bir dehitrogenasyondur. Alkol, oksijenle muamele edilirse; oksijen, alkolden iki hidrojen alarak, alkolü, aldehite yükseltger.

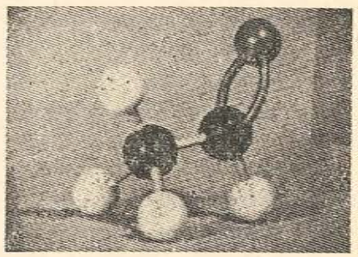
$$CH_3-CH_2-OH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + H_2O$$

aldehit

O halde, karakteristik aldehit grubu

$$\boxed{-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O}$$

dır.



Bir aldehit molekül modeli (asetaldehit)

Burada karbon atomuna, hidrojen veya herhangi bir alkil bağlanırsa, aldehit molekülü meydana gelir. Her aldehitin kendine has elde ediliş yolları vardır.

4.2 Adlandırılmaları.

İki türlü adlandırılırlar.

1°. Aldehitler oksitlendikleri zaman organik asitleri yaparlar. Bu asitlerin adlarının sonuna asit yerine aldehit kelimesi eklenerek adlandırılırlar.

Örneğin :

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$$

asetaldehit

Bu iki karbonlu aldehit oksitlenirse, aset asitini yapar. O halde buna asetaldehit adı verilir.

2°. Cenevre adlandırma sistemine göre, aldehit hangi doymuş hidrokarbondan türemişse, onun adının sonuna *al* eki getirilir. Veya türediği alkolün adının sonundaki *ol* eki kaldırılarak *al* eki getirilir.

Örneğin :

C_2H_6	$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$	C_3H_8	$C_2H_5-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$
etan	etanal	propan	propanal

gibi.

4.3 Özellikleri.

Aldehitler kolaylıkla oksitlenerek, organik asitleri yaparlar. Bundan dolayı indirgen özelliği gösterirler. Aldehit grubu, görüldüğü gibi doymamış olduğundan, aldehitler katılma tepkimeleri de verirler.

1°. İndirgen özellikleri; aldehitin indirgen özelliğini göstermek için, fehling ayıracı ile amonyaklı gümüş nitrat eriyiği kullanılır.

Fehling ayıracı: Bakır sulfat eriyiği üzerine, «NaOH» ile tartarik asit veya sodyum potasyum tartarattan ibaret senyet tuzu eriyiği ilâve edilerek hazırlanmış olan koyu mavi renkli eriyiktir. Bunun üzerine aldehit eriyiği dökülüp ısıtılırsa, iki değerlikli bakır katyonu, bir değerliğe indirgenir. Eriyiğin saydam koyu mavi olan rengi, çökelen Cu_2O nın kiremit kırmızısı rengine döner.

Amonyaklı gümüş nitrat eriyiği : $AgNO_3$ eriyiği üzerine, NaOH eriyiği dökülürse gümüş oksit çökeleği hâsıl olur. Bunun üzerine de çökelek eriyinceye kadar damla damla amonyak ilâve edilir. Bu suretle, elde edilen eriyik, amonyaklı gümüş nitrat eriyiğidir. Bunun üzerine aldehit katılırsa gümüş katyonu, elementel gümüşe indirgenerek tüpün etrafında gümüş aynası meydana gelir.

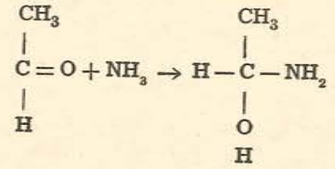
Yukarıda anlatılan her iki eriyik de aldehitlerin ayıracıdır. Çeşitli karışımlarda aldehit gruplarının aranmasına yarar.

DENEY : İki deney tüpten her ikisi içerisine, bir miktar formaldehit veya glikoz koyduktan sonra, birincisine fehling ayıracı ilâve ederek ısıtınız, koyu mavi rengin kiremit kırmızısına döndüğünü görünüz.

İkincisine de amonyaklı gümüş nitrat eriyiği dökerek tüpü çalkalayınız. Bir süre sonra tüpün yüzeyi parlak bir ayna ile kaplanır. Tüpü sıcak suya sokmak veya hafifçe ısıtmak deneyi çabuklaştırır...

2°. Katılma tepkimeleri:

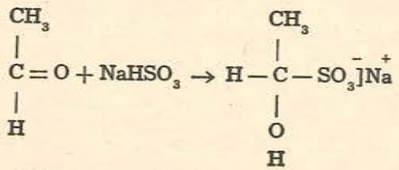
a) Aldehitler üzerine amonyak dökülürse:



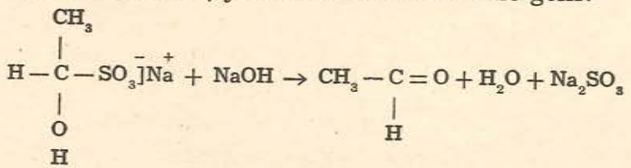
amonyaklı asetaldehit

Denklemde görüldüğü üzere, amonyağın hidrojenlerinden biri aldehitin oksijenine bağlanır. Böylece «C» üzerinde açıkta kalan yer de, NH_2 grubu tarafından doldurulur. Teşekkül eden bileşik amonyaklı aldehit, örneğimizde ise amonyaklı asetaldehittir.

b) Sodyum bisülfit «$NaHSO_3$» katılması:



Denklemde gösterildiği gibi katılarak anyon ve katyondan ibaret bir tuz meydana gelir. Kristal bir yapıya sahiptir. Böyle bir aldehitli sülfit, kalevi ile muamele edilirse, yine aldehit serbest hale gelir.



Bundan yararlanarak aldehit ile ketonlar diğer organik maddeler karışımından saf olarak ayrılabilir.

4.4 Polimerleşme (Polimerizasyon).

Doymamış yapıya sahip bir molekülün kendi emsaliyle yeni bağlar teşkil ederek birleşmesi olayına *polimerizasyon*, meydana gelen maddeye de *polimer madde* denir. Polimerizasyona uğrayan moleküle *monomer* denir. İki monomerin birbirine bağlanmasıyle meydana gelen ve molekül tartısı monomerin iki katı olan yeni maddeye öncekinin *dimeri*, üç katı olana *trimeri;* n tanesinin bağlanmasıyle meydana gelen maddeye de öncekinin *polimeri* denir. Polimer maddeler meydana geliş tarzına göre 2 gruba ayrılır:

1°. Kondensasyon polimerleri:

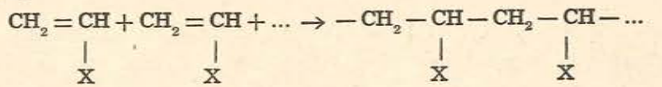
Bu tip polimerlerde, monomerler; aralarından su ve (NH_3, HCl v.b.) gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyle birbirlerine bağlanırlar. Örneğin, fenol ile formaldehitten meydana gelen *bakalit* adı verilen polimer madde bu gruba girer (Sayfa: 179). Bu, kondensasyon polimerizasyonunda, monomerler birbirlerine ekseriya vazifeli gruplar üzerinden bağlanırlar. Proteinler de kondensasyon polimerlerine bir örnek teşkil eder. (Sayfa: 152).

2°. Katılma polimerleri:

Bu tip polimer maddelerde, «n» tane monomer birbirleriyle «herhangi bir madde ayrılmaksızın», sadece katılma suretiyle bağlanırlar. Monomer = M ise, katılma polimerlerinin kaba formülü M_n dir. Daha çok doymamış yapıya sahip moleküller, çift bağları açılmak suretiyle birbirine bağlanır. Varsa, vazifeli gruplar serbest kalır.

Örneğin; monomer olarak ($CH_2 = CH\,X$)'i alalım (burada X, herhangi bir vazifeli grubu gösterir.) (OH, NH_2 gibi...) (Sayfa: 180).

Bağlanış:

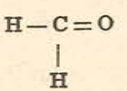


şeklinde olur.

(Sayfa: 35) te anlatılan izopren ve butadienin polimerizasyonu, katılma polimerizasyonuna birer örnektir.

4.5 Aldehitlere Örnekler.

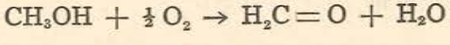
1. FORMALDEHİT



Kimyaca «*metanal*» de denilen bu madde, renksiz, keskin kokulu, derişik olduğu zaman yakıcı özellik gösteren, adi sıcaklıklarda gaz halinde bulunan, ancak —21°C de sıvılaşabilen bir maddedir. Ticarette % 40 metanal ihtiva eden, *formol* veya *formalin* denilen sudaki eriyiği halinde satılır.

Elde edilişi:

Metanolun oksijenle yükseltgenmesiyle,

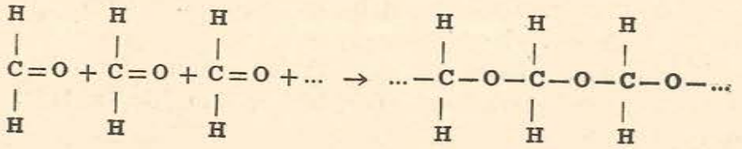


DENEY: Metanol buharları oksijen veya hava ile beraber, kızgın bakır üzerinden geçirilirse, keskin kokulu bir gaz çıkar. Bu, suya gönderilecek olursa erir. Eriyik, formaldehit eriyiğinden ibarettir. Böyle olduğu fehling ayıracı ile anlaşılır. Kızgın bakır burada katalitik bir rol oynar. Ve aşağıdaki denklemlerden anlaşılacağı gibi oksijen nakli ödevini görür.

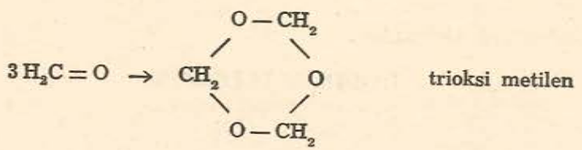
$$Cu + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO$$
$$CuO + CH_3OH \rightarrow Cu + H_2C=O + H_2O$$

Kimyasal özellikleri:

Formaldehit molekülleri; aldehitlerin genel olarak anlatılan bütün özelliklerini gösterir. Ve bu arada eriyik halinde inorganik asitlerin katalitik etkisi altında polimerizasyona uğrarlar.



Molekülleri, oksijenler üzerinde bulunan çift bağların açılması ile birbirlerine bağlanırlar. Buna benzer şekilde fenol ile kondensasyon polimerizasyonuna uğrayarak *bakalit* denilen plastik bir maddeyi meydana getirir (bk. sayfa: 179). Isı etkisi ile de polimerleşir. Oda sıcaklığında 3 molekülü polimerleşerek trioksi metileni yapar. Bu madde ticarette *formamint* adı altında dezenfektan olarak kullanılır. Aynı şekilde amonyakla *urotropin* adı verilen kimyaca *hegzametilen tetramin* den ($C_6H_{12}N_4$) ibaret bir kondensasyon ürünü meydana getirirler ki, bu madde dezenfektan olarak özellikle idrar ve böbrek yollarının temizlenmesinde kullanılır.

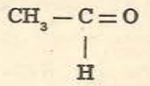


trioksi metilen

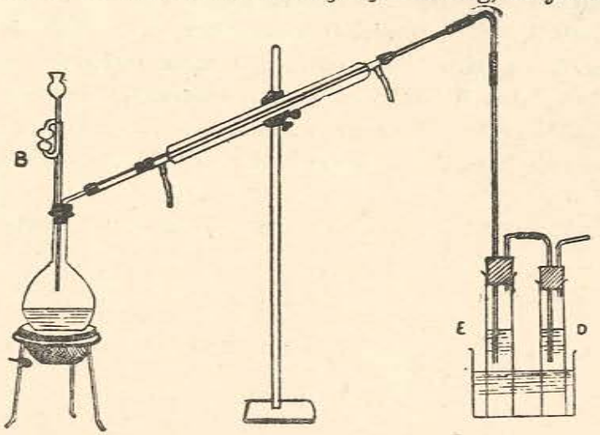
$$6CH_2O + 4NH_3 \rightarrow \underset{\text{urotropin}}{(CH_2)_6N_4} + 6H_2O$$

Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi, iki molekül, aralarından H_2O gibi küçük bir molekülün ayrılması ile birbirine bağlanmış olduğundan bu olay da, *kondensasyon*'a bir örnektir.

2. ASETALDEHİT



Cenevre adlandırma sistemine göre *etanal* da denir. Yükseltgenecek olursa, asetik asiti yapar. Asetaldehit adı da bundan dolayı verilmiştir. Etil alkolün yükseltgenmesi ile, yani, iki hidrojeninin molekülden ayrılmasıyle elde edilir. Bu konu üzerinde çalışan Leibig, bu yükseltgenme ürününe, Latince hidrojeni alınmış alkol anlamına gelen *(alcohol dehitrogenatuş)* kelimelerinin baş hecelerini birleştirmek suretiyle *aldehit* adını vermiştir.



(Şekil: 28)
Laboratuvarda asetaldehitin elde edilişi

Elde edilişi:

1°. Etil alkolün yükseltgenmesi ile:

Bu hususta yükseltgeme maddesi olarak $K_2Cr_2O_7$ ile H_2SO_4 karışımı kullanılır. Etil alkol, bu karışımla ısıtılırsa asetaldehite dönüşür.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_5OH \rightarrow$$
$$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$$

Yükseltgeme asetaldehit basamağında kalır. Niçin?

DENEY: (Şekil: 28) deki gibi bir aparey hazırlanır. Balon içerisine 60 gr. $K_2Cr_2O_7$ taneleri ile 80 gram derişik sülfürik asit karışımı konur ve bunlar üzerine 240 gr. su ile 60 gr. alkol eklenir. Karışım adi sıcaklığa kadar soğutulur. Sonra (B) hunisinden tekrar $K_2Cr_2O_7$ eriyiği ilâve edilir. Karışım bir su banyosu üzerinde ısıtılır. «E» ve «D» silindirleri yarı yarıya eterle doldurulmuş olup, dıştan tuz-buz karışımı ile soğutulur. Genel olarak alkol; su, H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ ile temasa gelir gelmez, tepkime başlar. Teşekkül eden aldehit buharları, soğutucuyu geçerek eter tarafından tutulurlar. Bu eterli asetaldehite amonyak katılırsa (amonyaklı asetaldehit) teşekkül eder. Bu da karakteristik kokusu ile anlaşılır. Amonyaklı asetaldehitten, asetaldehiti çıkarmak için seyreltik bir asitle ısıtılır. Bu takdirde, asit, amonyakla, amonyum tuzunu yapar. Asetaldehit serbest hale geçer. Asıl tepkime balonunda +3 değerliğe indirgenmiş kromdan dolayı yeşil renkli bir karışım kalır.

2°. Kalsiyum asetat ile kalsium formiyatın kuru kuruya ısıtılmasıyle,

$$\begin{matrix} CH_3-COO^- \\ \quad\quad Ca^{++} \\ CH_3-COO^- \end{matrix} + \begin{matrix} HCOO^- \\ \quad\quad Ca^{++} \\ HCOO^- \end{matrix} \rightarrow \quad 2CH_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O + 2CaCO_3$$

3°. Sentetik olarak; asetilenin, civa -2- tuzlarının katalitik etkisi altında su ile birleştirilmesinden:

$$H-C\equiv C-H + HOH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$$

denklemi gereğince elde edilir.

(bk. sayfa: 70).

Özellikleri:

+21 derecede kaynayan, renksiz, çok keskin ve pis kokulu bir sıvıdır. Zehirlidir.

Kimyasal özellikleri:

Genel olarak, aldehitlerin gösterdiği bütün kimyasal özellikleri gösterir. Bu cümleden olmak üzere, fehling ve amonyaklı gümüş nitrat gibi ayıraçlara etki eder. Katılma ve polimerizasyon reaksiyonlarını verir.

4.6 Ketonlar.

Teorik olarak ikincil alkollerin aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi yükseltgenmesiyle elde edilirler.

Örneğin : Propan-2-ol'ü yükseltgeyelim,

$$H-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-OH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=O + H_2O$$

keton (aseton)

olur.

O halde, karakteristik keton grubu,

$$\boxed{>C=O}$$ dır.

Buna, karbonil grubu denir. Karbonil grubundaki karbon atomuna alkil kökleri bağlanırsa, ketonlar türer. Eğer, karbonil grubuna bağlı alkillerin her ikisi birbirinin aynı ise, buna basit; aynı değilse karışık keton denir.

4.7 Adlandırılmaları.

1°. Keton molekülündeki alkil grupları arka arkaya söylenir. Sona keton kelimesi getirilir.

$$\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}=O$$ metil etil keton

2°. Cenevre sistemine göre de keton molekülündeki esas karbon iskeletine ait doymuş hidrokarbonun adının sonuna *on* eki getirilir. Örneğin:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}=O$$ propanon gibi.

4.8 Genel Elde Ediliş Yolları.

1°. İkincil (sögonder) alkollerin yükseltgenmesiyle elde edilir. Yükseltgeme vasıtası olarak ($K_2Cr_2O_7$ ve H_2SO_4) karışımı kullanılır. Bu karışım sahife 88 deki denkleme göre, ikincil alkole etki ederek onu ketona kadar yükseltger.

$$3\ CH_3-CH(OH)-CH_3 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3\ CH_3-CO-CH_3$$

2°. Yağ asitlerinin Ca ve Ba tuzlarının kuru kuruya ısıtılmasıyle elde edilirler (Bk. sh: 89).

4.9 Fiziksel Özellikleri.

En basitleri, (dimetil keton), yani, asetondur. İlk hadleri özel kokuya sahip, suyla her oranda karışan sıvılardır. Orta hadleri, bunlar da kendilerine has kokuya sahip sıvılardır. Su ile her oranda karışmazlar, daha yüksek hadleri de katı ve kokusuz olup suda erimezler.

4.10 Kimyasal Özellikleri.

İndirgenerek türemiş oldukları ikincil (sögonder) alkolleri yaparlar.

$$\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \quad C=O \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix} + H_2 \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \quad CHOH. \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$$

Kolay kolay ikinci defa yükseltgenemezler. Şiddetli yükseltgenlerle zorlanırlarsa ancak, molekülleri parçalanmak suretiyle yükseltgenebilirler. Bundan dolayı aldehitler gibi, indirgen özelliği göstermezler. Yani fehling ve amonyaklı gümüş nitrat eriyikleri üzerine etki yapmazlar. Bünyelerinde doymamış bir grup olduğundan aldehitlerde olduğu gibi, bütün katılma tepkimelerini verirler. Katılma ürünleri sedef renginde kristallerdir. Bu katılma ürünleri sayesinde, keton ve aldehitlerin organik karışımlardan ayrılmaları mümkündür.

4.11 Ketonlara Örnek.

ASETON

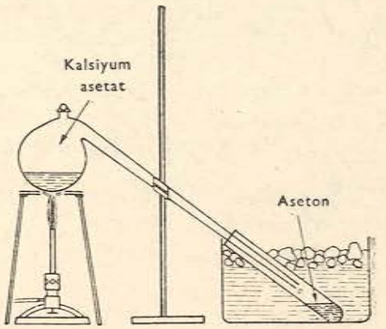
$$CH_3-CO-CH_3$$

Ketonların en basitidir. Kimyaca adı *dimetil keton* veya *propanon*dur. Ketonların tanımına göre (propan-2-ol) ün yükseltgenmesiyle elde edilirse de teknikte odunun kuru kuruya damıtılmasıyle elde edilir. Ham odun ruhu içerisinde; sirke asiti ve metanol ile birlikte bulunur. Bunlardan sirke asiti, kireç suyu ile, kalsiyum asetat halinde çöktürüldükten

sonra, metanol ve aseton ayrımsal damıtma ile ayrı ayrı elde edilirler. Ayrıca eriyikten çöktürülmüş olan kalsiyum asetatın bir karni içerisinde (Şekil: 29), kuru kuruya ısıtılmasıyle de aşağıdaki denklem gereğince ikinci defa aseton elde edilir.

$$CH_3-COO^- \quad \overset{++}{Ca} \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CaCO_3$$
$$CH_3-COO^-$$

Aseton, şekerli maddelerin özel fermentlerin katalitik etkileri altında fermantasyonu ile de geniş ölçüde elde edilir.



(Şekil: 29)
Asetonun elde edilmesi

Özellikleri:

Renksiz, akıcı, özgül ağırlığı 0,74 olan karakteristik kokulu bir sıvıdır. Su ile her oranda karışır. 56,5°C de kaynar, —94,3°C de donar.

Kullanılması:

Geniş ölçüde iyodoform, kloroform ve göz yaşartıcı birtakım gazların ve birçok ilâçların elde edilmesinde kullanılır.

DENEY: Bir deney tüpe alınacak olan bir miktar aseton, önce NaOH eriyiği ile muamele edilerek hafifçe ısıtılır. Bunun üzerine iyodun (KI) deki eriyiği dökülürse, sarı kristallerden ibaret iyodoform dibe çöker. Esasen meydana gelen iyodoform, keskin, karakteristik kokusu ile kendini belli eder.

Aseton bilinen en iyi eritkenlerden biridir. Özellikle zamk, reçine ve nitroselülozu iyi eritir.

BÖLÜM: 4

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — $C_5H_{11}CHO$, C_4H_9CHO, C_3H_7CHO formülleriyle gösterilen aldehitlerin adlarını ve açık formüllerini yazınız.
2 — Aldehitlerin ayıraçları nelerdir? Nasıl hazırlanırlar?
3 — Sülfürik asitli potasyum bikromat eriyiği üzerine, etil alkol ilâve edip hafifçe ısıtılırsa, aset aldehit elde edilir. Tepkimenin denklemini yazınız.
4 — Ketonlarla, aldehitler arasında kimyasal özellik bakımından ne gibi farklar vardır?
5 — Aldehit ve ketonlar neden katılma ürünleri verirler?
6 — Aseton nerelerde, niçin kullanılır? Açıklayınız.
7 — Yüzde bileşimi, % 62,1 C; % 10,3 H; % 27,6 O olan bir bileşiğin kapalı formülünü bulunuz. Bu bileşik, bir aldehitse, açık formülü ile adını yazınız.

Cevap: $C_3H_6O_1$, ..., ...

BÖLÜM 5

ORGANİK ASİTLER

5.1 Bir Değerli Organik Asitler.

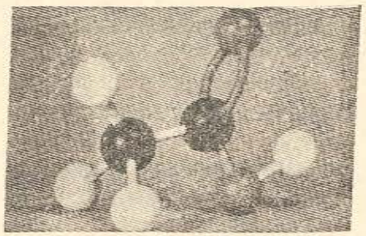
Karboksil adı verilen —COOH grubunu ihtiva eden bileşikler, organik asitlerdir. Bu asitlerin değerliği karboksil sayısına bağlıdır. Karboksil sayısı bir tane ise; bir, iki tane ise; iki değerlidir.

Örneğin:

$CH_3 - COOH$

asetik asit

Bir değerli bir asit



Asetik asitin molekül modeli

COOH
|
COOH

okzalik asit

İki değerli bir asittir.

Primer alkollerin, ikinci defa oksitlenmesiyle veya aldehitlerin oksitlenmesiyle elde edilirler. Genel formülleri:

C_nH_{2n+1} COOH dır.

5.2 Adlandırılmaları.

Cenevre sistemine göre molekülde bulunan dallanmış asıl karbon iskeletine ait doymuş hidrokarbonun adı söylenir, sonuna «*oik*» eki getirilir.

$H - COOH$ metanoik asit,
$CH_3 - COOH$ etanoik asit gibi.

Eğer molekülde, diğer tali gruplar varsa, bunlarda; karboksildeki «C» atomundan başlayarak numaralanan asıl karbon iskeletinde, kaçıncı karbon atomuna bağlı olduğu, kendi adı ile beraber başa getirilerek söylenir.

$$\overset{4}{CH_3} - \overset{3}{CH}(\overset{|}{CH_3}) - \overset{2}{CH_2} - \overset{1}{COOH}$$

3-metil bütanoik asit

$$CH_3 - \overset{3}{C}(CH_3)_2 - \overset{2}{C}OOH$$

2,2-dimetil propanoik asit

gibi.

Aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibi, her asitin kendine ait özel adları da vardır.

Adı	Kaba formülü	K. n.	E. n.	Sudaki erirliği	Bulunuşu
Formik asit	CH_2O_2	100°C	+8°C	Sonsuz	Isırgan otunda
Asetik asit	$C_2H_4O_2$	118	+17	Sonsuz	Odunda, katranda, pek az sirkede
Propiyonik asit	$C_3H_6O_2$	140	—21	Sonsuz	Acımış tereyağında
Bütirik asit	$C_4H_8O_2$	162	—5,5	Sonsuz	» »
Valerinik asit	$C_5H_{10}O_2$	185	—58	% 4	» »
Kapronik asit	$C_6H_{12}O_2$	205	—1,5	% 0,2	» »

Genel olarak dallanmamış bir değerli karboksilli asitlere yağ asitleri denir. Önemli yağ asitleri (sayfa: 96) da verilmiştir.

5.3 Özellikleri.

Yukarıdaki çizelgeden de anlaşılacağı gibi, yağ asitleri homolog bir sıra teşkil ederler. Özellikleri de bu sıraya uygun olarak tedricen değişir. Örneğin; dört karbonluya kadar olanlar keskin kokulu, su ile her oranda karışabilen, dört karbonludan itibaren orta hadleri su ile her oranda karışmayan, pis kokulu sıvılardır. Yüksek hadleri ise, katı maddelerdir. Kaynama noktaları tedricî olarak artar. Fakat ergime noktalarında, bu tedricilik görülmez. Anormallik vardır. Asitler, diğer organik bileşiklerden farklı olarak eriyiklerinde aşağıdaki denklemde gösterilen şekilde iyonlaşırlar ve iyonlar halinde bulunurlar.

$$R - COOH \rightleftarrows R - COO^- + H^+$$

esasen asitlikleri de eriyiklerinde bulunan serbest hidrojen iyonlarından ileri gelir. Homolog sırada ilerledikçe, asitlikleri tedricî olarak azalır. En kuvvetli organik asit «formik asittir.»

5.4 Kimyasal Özellikleri.

İnorganik bazlarla birleşerek tuzlarını yaparlar.

$$R - COOH + NaOH \rightarrow R - COONa + H_2O$$

Mg ve Na gibi soy olmayan metaller organik asitler içine atılacak olursa:

$$2R-COOH + Mg \rightarrow (R-COO)_2Mg + H_2$$

hidrojen çıkışı ile o metalin tuzu teşekkül eder. Aynı zamanda alkollerle de birleşerek, organik bir bileşik olan esterleri yaparlar (bk. sayfa: 107).

Acil (Acyl): Organik asitlerdeki karboksil grubundan, fikren bir «OH» çıkarılmasıyle, asitten geriye kalan köktür.

$$R-C=O$$

Acil bir kök olduğu için şüphesiz serbest halde bulunamaz.

Organik asitler, PCl_3 (fosfor triklorür) gibi, klorlaştırıcı maddelerle muamele edilirse, asitin «OH»'ı yerine «Cl» atomları geçerek, asit klorürleri denilen bileşikleri yaparlar. Bunlara acil'den türeyen bileşik gözüyle bakılabilir.

$$3R-\underset{OH}{\underset{|}{C=O}} + PCl_3 \rightarrow 3R-\underset{Cl}{\underset{|}{C=O}} + H_3PO_3$$

Acillerden türeyen daha birçok bileşikler vardır.

5.5 Asit Anhidritleri.

$$R-\underset{OH}{\underset{|}{C=O}} + R_1-\underset{OH}{\underset{|}{C=O}} \rightarrow \underset{R_1-C=O}{\overset{R-C=O}{O}} + H_2O$$

İki molekül asitten, denklemde görüldüğü gibi bir molekül su çıkarmakla meydana gelirler. Asit anhidritleri, oksijen köprüsü ile birbirine bağlanmış iki acilden ibarettir.

Bütün bu bileşikler su ile muamele edilirse tekrar asitleri verirler (denklemlerini yazınız).

5.6 Organik Asitlere Örnekler.

1. FORMİK ASİT

$$H-\underset{OH}{\underset{|}{C=O}}$$

Cenevre sistemine göre adı «*metanoik*» tir. Karıncaların salgısında bulunduğundan Latince (karınca asiti) anlamına gelmek üzere (formik asit) de denir.

Çok keskin kokulu, renksiz 100,5°C de kaynayan, ekşi tatta bir sıvıdır. Derişik halde iken, deri üzerine döküldüğü takdirde acı veren kabarcıklar ve yaralar açılır.

Elde edilişi:

1°. Teorik olarak metanol veya formaldehitin yükseltgenmesiyle elde edilebilirse de, ticarette geniş ölçüde CO in 7 atmosferlik basınç altında 130°C de katı NaOH üzerine etki ettirilmesiyle elde edilir.

$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa$$

Yukarıdaki denklem gereğince, önce sodyum formiyat meydana gelir. Bu da derişik H_2SO_4 ile muamele edilip, karışım damıtılırsa, saf formik asit elde edilir. Ancak, derişik sülfürik asit sıcakta (100°C civarında) formik asiti ($CO + H_2O$) ya ayrıştıracağından, damıtma işinin düşük sıcaklıkta yapılması gerekir. Bunun için, formik asitin, daha düşük sıcaklıkta kaynamasını temin maksadıyle damıtma işlemi düşük basınç altında (vakumda) yapılır.

$$HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow HCOOH + NaHSO_4$$

2°. Laboratuvarda okzalik asitin, gliserinle beraberce ısıtılmasıyle elde edilir.

$$\underset{COOH}{\underset{|}{COOH}} \rightarrow HCOOH + CO_2$$

gliserin burada sadece katalizör ödevini görür.

Kimyasal özellikleri:

İnorganik bazlar ve metallerle yapmış olduğu tuzlara (formiyat) denir.

$$H-COOH + NaOH \rightarrow \underset{\text{sodyum formiyat}}{H-COONa} + H_2O$$

$$H-COOH + KOH \rightarrow \underset{\text{potasyum formiyat}}{H-COOK} + H_2O$$

gibi.

Formik asit veya formiyatlar üzerine derişik sülfürik asit damlatılırsa:

$$H-COOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO$$

su ve karbon monoksite ayrışır (bk. Lise II Fen Kimya sayfa : 51). Formik asit molekülü dikkatle incelenirse, acil kısmının bir aldehit grubu olduğu hemen görülür. Bundan dolayı formik asit, kolaylıkla $KMnO_4$ gibi yükseltgenlerle:

$$H-COOH \xrightarrow[KMnO_4]{O_2} H_2O + CO_2$$

denklemde görüldüğü gibi, su ve karbon dioksite yükseltgenir. Ve indirgen özelliği gösterir. Örneğin: Formik asit fehling ve amonyaklı gümüş nitrat eriyiklerini aldehitler gibi indirger. Bu özelliği, yağ asitlerinden yalnız formik asit gösterir. Laboratuvarda deneyini yapınız.

2. ASETİK ASİT

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=O$$

Cenevre sistemine göre adı, *etanoik* olup, sirke içerisinde % 6 oranına kadar bulunduğundan *sirke asiti* de denir.

Asetik asit; renksiz, kaynama noktası 119°C olan keskin ve hoş kokulu, ekşi tatta bir sıvıdır. Saf asit, deri üzerine formik asit gibi etki eder.

DENEY : Saf olmayan sirke asiti bir damıtma balonuna konarak damıtılıp, 119°C de geçen ürün alınırsa, bu ürün +16,7°C nin altına kadar dıştan soğutulmuş olan toplama kabının içerisinde donarak buz manzarasını alır. Saf sirke asiti +16,7 derecede donar. Bundan dolayı +16,7°C nin altındaki sıcaklıklarda buz gibi katıdır. Bu nedenle, saf sirke asitine, buz sirkesi de denir. Yoğunluğu, 0°C de 1,08 dir. Su ile her oranda karışır.

Elde edilişi:

1°. Odunların kuru kuruya damıtılmasında (bk. sayfa: 39), gaz kısmında bir miktar asetik asit vardır. Buradan elde edilir. Damıtma ürünlerinden ham odun ruhu içinde bulunan sirke asiti de, sönmüş kireçle muamele edilirse, kalsiyum asetat teşkiliyle çökelir. Ve diğer maddelerden

ayrılır. Alınan bu kalsiyum asetat eğer, kuru kuruya ısıtılırsa (bk. sayfa: 89), aseton verir. Sülfürik asit ile muamele edilirse:

$$\begin{matrix} CH_3COO^- \\ \\ CH_3COO^- \end{matrix} \overset{++}{Ca} + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=O + CaSO_4$$

yukarıdaki denklem gereğince asetik asit elde edilir.

2°. Sentetik olarak elde edilmesi: Asetilen, birçok yeni maddenin sentezinde başlangıç maddesidir. Civa -2- tuzlarının katalitik etkisi altında, su ile birleşerek:

$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$$

asetaldehit yapar. Bu da vanadin oksit veya mangan asetat gibi katalizörler üzerinde, doğrudan doğruya havanın oksijeni ile birleşerek:

$$2CH_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O + O_2 \rightarrow 2CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=O$$

sirke asitine dönüşür.

3°. **Fermantasyon yolu :** Çok eski zamanlardan beri şarabın hava oksijeni ile yükseltgenmesi ile elde edilir. Yalnız bu yükseltgenme olayı sirke mayası denilen *(Bacterium aceti)* adlı bakterilerin verdiği fermentlerin katalitik etkisi ile olur. Bu fermentler % 12 den fazla asitli ortamlarda yaşayamadığından, bu usul ile ancak % 12 lik sirke asiti elde edilebilir. Daha derişik asit elde etmek istenirse, bu karışımın, sirke asitinin kaynama noktasında damıtılması gerekir.

Kullanılması:

% 4 - 6 oranındaki eriyiği halinde sirke olarak, saf halde de boya, ilâç ve filim sanayiinde kullanılır.

3. BÜTİRİK ASİT

$$C_3H_7-COOH$$

Cenevre sistemine göre adı *bütanoik*'tir. Gliserinle esterleşmiş şekilde, tereyağının bileşiminde bulunur.

Normal bütirik asit:

Asit özelliği gösteren, bozulmuş tereyağı kokusunda bir sıvıdır. Su ile her oranda karışır. 162°C de kaynar, —8°C de donar. Tereyağı; sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit eriyikleriyle kaynatılacak olursa, hidrolize uğrayarak, kendisini teşkil eden gliserinle, yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzlarına ayrışır. Bu arada bütirik asitin tuzları da teşekkül eder. Gliserinden ayrılan, bu yağ asitlerinin tuzları, tekrar başka bir asitle muamele edilerek serbest hale getirilir. Bu karışımdan da damıtma yoluyle bütirik asit elde edilir.

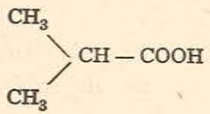
Bütirik asitin etil esteri ($C_3H_7COO\ C_2H_5$), ananas kokusundadır. Hatta ananas esansı olarak satılır.

Yukarıda, tereyağından bütirik asit elde edilmesinde geçen kimyasal reaksiyonları denklemlerle göstermeye çalışınız.

DENEY: Laboratuvara getireceğiniz 10 - 15 gr. lık tereyağı parçasını hidroliz edip (sabunlaştırıp) yağ asitlerini serbest hale getiriniz. Bundan sonra basit bir damıtma apareyi hazırlayarak bütirik asiti saf olarak elde ediniz.

Damıtmada termometreye ihtiyaç vardır. Niçin?

İzobütirik asit:



Kaynama noktası 154°C olan bir sıvıdır. Normal bütirik asite nazaran hoş kokuludur.

4. PALMİTİK ASİT

$C_{15}H_{31}COOH$

Tabiî yağların esas maddelerindendir. İleride anlaşılacağı gibi, yağların hidroliziyle elde edilir. Katı bir maddedir. 62°C de ergir.

5. STEARİK ASİT

$C_{17}H_{35}COOH$

Stearin adı verilen yağların hidrolizi ile elde edilir. Ayrıca stearin mumları; stearik asit ile palmitik asit karışımıdır. Bu karışımdan stearik asit, eter veya alkolde devamlı bir kısmî kristallendirme (kristalizasyon) ile saf olarak elde edilir. Ergime noktası 69°C dir.

6. OLEİK ASİT

$C_{17}H_{33}COOH$

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7\ COOH$

Formülünde de görüldüğü gibi, doymamış bir asittir. Yağların bileşiminde gliserinle esterleşmiş olarak çok bol bulunur. Tek başına gliserinle (gliserin trioleat) esterini yapar. Bu ester, stearik ve palmitik esterleri gibi katı değil, sıvıdır. Sebebi de molekülünde doymamış bir asit kökü bulundurmasıdır. Esasen bu asitin kendisi de sıvıdır. Oleik asit katılma tepkimeleri verir. Örneğin:

$$C_{18}H_{34}O_2 + Cl_2 \rightarrow C_{18}H_{34}O_2Cl_2$$

Klorla, diklor stearik asiti yapar. Hidrojen de katarak stearik asite dönüşür ve katılaşır.

$$\underset{\text{oleik asit}}{C_{18}H_{34}O_2} + H_2 \rightarrow \underset{\text{stearik asit}}{C_{18}H_{36}O_2}$$

aynı şekilde, oleik asiti havi yağlara da, hidrojen katılırsa katılaşır. Bu, önemli bir sanayi usulüdür.

7. LİNOL ASİT

$C_{17}H_{31}COOH$

Molekülünde iki adet çift bağ vardır. Doymamış olduğundan sıvıdır. Bir süre havada bırakılırsa, çift bağlarından hava oksijeni ile birleşerek katılaşır. Tabiî olarak bezir yağında bulunur. Ve bileşiminin % 90 nını teşkil eder. Bundan dolayı bezir yağı da havada kalırsa sertleşir.

DENEY: Küçük bir cam levha üzerine bezir yağı sürülüp bir süre havada bırakılırsa, bezir yağı tabakasının ince bir filim halinde sertleştiği görülür.

Bu özelliğinden faydalanılarak, yağlı boya yapılmasında kullanılır. Esasen linol asiti ihtiva eden bütün yağlar, havada kururlar. Onun için böyle yağlara kuruyan yağlar adı verilir.

5.7 İki Değerli Organik Asitler.

OKZALİK ASİT

Safken beyaz kristaller halindedir. İki değerli bir asittir. Tabiatta kuzukulağı bitkisinde, potasyum biokzalat $\left(\begin{array}{l}COOK\\|\\COOH\end{array}\right)$ halinde bulunur. Buradan saf olarak elde edilebilir. Fakat, sanayide geniş ölçüde aşağıdaki şekilde elde edilir. Önce sodyum formiyat 400°C ye kadar ısıtılır. Sodyum formiyatta bulunan hidrojen kolaylıkla alınabileceğinden, iki formül gram (iki mol) sodyum formiyattan, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi, bir molekül hidrojen ayrılarak:

$$\begin{array}{l}COONa\\|\\H\\\\H\\|\\COONa\end{array} \xrightarrow{400°C} \begin{array}{l}COONa\\|\\COONa\end{array} + H_2$$

Disodyum okzalat teşekkül eder. Bu karışım kireç sütü ile muamele edilirse:

$$\begin{array}{l}COONa\\|\\COONa\end{array} + Ca(OH)_2 \rightarrow \begin{array}{l}COO^-\\|\\COO^-\end{array} \overset{++}{Ca} + 2NaOH$$

kalsiyum okzalat beyaz tortu halinde çöker. Bu da H_2SO_4 ile tepkimeye sokulursa:

$$\begin{array}{l}COO^-\\|\\COO^-\end{array} \overset{++}{Ca} + H_2SO_4 \rightarrow \begin{array}{l}COOH\\|\\COOH\end{array} + CaSO_4$$

okzalik asit teşekkül eder. Kalsiyum sulfat çöker, okzalik asit suda erir. (10°C de 100 cm^3 suda 3,6 gr. erir). Ergime noktası 189°C dir. Okzalik asit iki molekül su ile kristalleşir. Zehirlidir.

Kullanılması:

Boya sanayiinde, saman, odun, tüy parçalarının beyazlatılmasında, bakır ve tunç kapların parlatılmasında, mürekkep yapılmasında çok kullanılır. Amonyum okzalat tuzu da kalsiyum katyonunun ayıracıdır. Herhangi bir kalsiyum tuzu eriyiğine biraz amonyum okzalat eriyiği katılırsa, teşekkül eden kalsiyum okzalattan ibaret beyaz bir çökelek meydana gelir.

5.8 Bir ve Çok Değerli Oksiasitler.

Adından da anlaşılacağı gibi, moleküllerinde hem hidroksil, hem de karboksil grubu bulunan bileşiklerdir.

5.9 Adlandırılmaları.

Moleküldeki alkol gruplarının, karboksile olan durumları (α, β, γ) gibi harflerle ifade edilerek oksi eki ile beraber önce, daha sonra da asıl iskelete ait asitin adı söylenir.

Örneğin :

$$\begin{array}{l}COOH\\|\\\alpha\ CHOH\\|\\\beta\ CH_2\\|\\\gamma\ CH_3\end{array}$$

α oksibütirik asit

$$\begin{array}{l}COOH\\|\\\alpha\ CH_2\\|\\\beta\ CHOH\\|\\\gamma\ CH_3\end{array}$$

β oksibütirik asit

$$\begin{array}{l}COOH\\|\\\alpha\ CH_2\\|\\\beta\ CH_2OH\end{array}$$

β oksipropiyonik asit gibi.

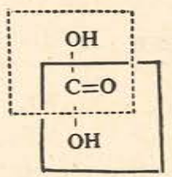
5.10 Karbonik Asit.

Karbon dioksitin, suda erimesiyle;

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

denklemine göre, bir dengeye kadar karbonik asit meydana gelir. Karbonik asit ancak eriyik halinde bulunur. Saf olarak elde edilemez. Zayıf asittir.

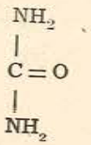
Açık formülü :



şeklinde yazılır. Dikkat edilirse, molekülde bir karboksil grubu ile bir (OH) grubu vardır. Buna göre, oksi asit gibi düşünülebilir. Fakat, (OH) ın hidrojeni de asitiktir. Bunun böyle olacağı formül biraz daha dikkatle incelenirse görülür.

Çünkü; taranmış kısımlarda ayrı ayrı iki karboksil grubu vardır. Bu bakımdan karbonik asit iki değerli bir asittir. Birçok organik bileşiklerin başlangıç maddesidir. Bunlardan biri de üredir.

5.11 Üre. (CH_4N_2O)



Renksiz kristallerden ibarettir. 132°C de ergir. Vakumda bozulmadan süblimleştirilebilir. Suda gayet bol erir ,alkolde oldukça erir. Eter ve kloroformda pratikçe erimez.

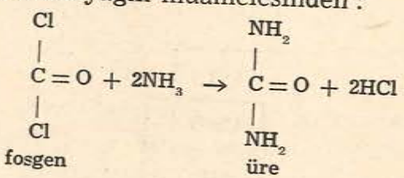
1773 te keşfedildi. İlk defa 1828 de *Wöhler* tarafından sentezi yapıldı (bk. sayfa: 10).

Elde edilişi:

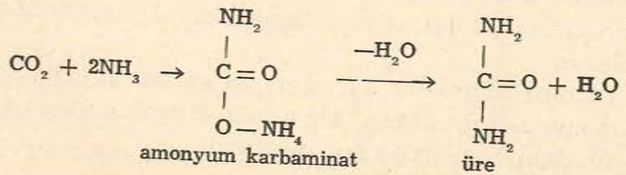
Doğal olarak idrarda ve çok az miktarda da kanda mevcuttur. Vücutta, proteinli maddelerin yanması sonucunda meydana gelir ve idrar vasıtasıyle dışarı atılır. Yaklaşık olarak insan idrarında litrede 25 grama kadar bulunabilir. O halde, idrardan elde edilebilir. Bunun için idrar, nitrik asitle karıştırılarak bir pota içerisinde buharlaştırılır. Potanın dibinde üre nitrat kristalleri kalır. Bu kristaller alınır, suda eritilir. Eriyiğe toz halinde baryum karbonat katılırsa, baryum nitrat teşekkül eder, üre serbest hale geçer. Karışımdan, alkolde eritilerek çekilir. Daha sonra alkolü buharlaştırmak suretiyle saf olarak elde edilir.

Sentez yolu ile elde edilişi:

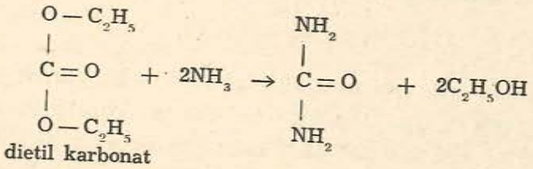
1°. Fosgen ile amonyağın muamelesinden :



2°. CO_2 ile NH_3 birleştirilirse amonyum karbaminat teşekkül eder. Bundan da bir molekül su çıkarmak suretiyle aşağıdaki denklemlerde görüldüğü şekilde üre elde edilir.



3°. Karbonik asitin esterlerinden olan dietil karbonatın, amonyakla muamelesinden :



Yukarıdaki denklem gereğince elde edilir. Ürenin daha birçok sentez yolları vardır. Sadece en çok kullanılanlarla beraber ilginç olanları alındı.

Özellikleri:

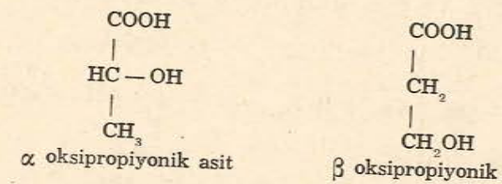
Üre ergime noktasının üzerinde kuru kuruya ısıtılırsa, iki molekülünden bir molekül amonyak ayrılarak birbirine bağlanır. Meydana gelen bileşiğe *«biüret* denir. Suda kolaylıkla erir. Bu eriyik NaOH ile kalevilendirilip üzerine «$CuSO_4$» veya iki değerli bakırın herhangi bir tuzunun eriyiği dökülürse, gayet güzel, menekşe renk meydana gelir. Bu deney ürenin ayıracı olarak kullanılır.

Kullanılması:

Üre camının elde edilmesinde, bazı plastiklerin yapılışlarında, gübre olarak (azot yüzdesi en zengin gübredir.) ve birçok tıbbî bileşiklerin sentezinde kullanılır.

5.12 Süt Asiti ($C_3H_6O_3$).

Aynı kapalı formülle gösterilen, birbirinin izomeri olan ayrı iki madde vardır.



Bunlardan α oksipropiyonik asit, *süt asiti*dir.

Elde edilişi:

Doğal olarak süt şekeri (laktoz) un fermantasyonu ile elde edilir. Laktoz, önce bir molekül su alarak aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi kendisini teşkil eden hekzoslara bölünür.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_{12}H_{24}O_{12} \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Daha sonra bu hekzoslarda, süt asiti bakterilerinin etkisi ile fermantasyona uğrayarak süt asitine parçalanırlar.

$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4C_3H_6O_3$$

Süt asitini elde etmek için, mutlaka laktozdan başlamak şart değildir. Hidrolizi ile glikoz veya galaktoz gibi hekzosları verebilen maddelerden de başlamak ve netice olarak süt asiti elde etmek mümkündür. Örnegin: Buğday, patates, mısır nişastası bu iş için ilkel madde olarak kullanılabilir. Süt asiti bakterileri havada bulunur. Süt içerisine girerek orada yerleşir ve üreyerek karakterinin gerektirdiği etkiyi yapar. Süt şekerini, süt asitine dönüştürür. Süt içerisinde erimiş durumda bulunan kazeinin kalsiyum tuzları, asitik ortamda çöker. Ve bunun sonucu olarak da süt pıhtılaşmış olur. Halk arasında bu olaya süt kesildi veya ekşidi denir. Sütün bu ekşiliği hâsıl olan süt asitinden ileri gelir.

Havadan süte giren süt asiti bakterileri saf değildir. Onlarla beraber istenilmeyen bakteri cinsleri de ortama girerek süt asiti yönünde gelişen fermantasyon yürüyüşünü istenilmeyen yöne çevirerek verimi düşürürler. Tam verimle süt asiti elde etmek istenirse *(bacillus delbrucki)* adı verilen, sadece süt asiti fermantasyonunu hızlandıran bakteriler saf olarak üretilerek fermantasyon ortamına katılmalıdır.

Bacillus delbrucki bakterileri fazla asitik ortamda yaşayamazlar. Bundan dolayı hâsıl olan süt asitini, zaman zaman fermantasyon karışımından uzaklaştırmalıdır. Bunun için karışıma $CaCO_3$ tozu dökülür. Teşekkül eden süt asiti kalsiyum laktat halinde çöker. Sonra bu kalsiyum laktat çökeleği alınarak, seyreltik H_2SO_4 ile muamele edilir. Denklem gereğince süt asiti teşekkül eder. Ve yan ürün olarak $CaSO_4$ çökelir.

$$\left[\begin{array}{l} COO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]^{=}_{2} \overset{++}{Ca} + H_2SO_4 \rightarrow 2\,\begin{array}{l} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + CaSO_4$$

süt asiti

Bu karışımdan süt asiti % 60 - 75 saflıkta elde edilir. Deri sanayiinde ve eczacılıkta kullanılır.

Vücutta süt asitinin teşekkülü:

Vücudumuzda kaslarda, bazı hormonların katalitik etkisi altında glikoz molekülleri süt asitine parçalanır. Bu tepkime ekseriya çalışan

organlarda olur. Biriken süt asitinden dolayı, o organlarda bir ağırlık hissedilir. Bu da bir nevi yorgunluktur.

Özellikleri:

Sütte ve adalelerde meydana gelen süt asitleri, aynı α oksi propiyonik asit olduğu halde, ergime ve kaynama noktaları gibi fiziksel özellikleri ile diğer bazı özellikleri farklıdır. Bu konuya ileride tekrar temas edilecektir. Süt asiti ekşi lezzette su ile her oranda karışan bir maddedir. E.n. 18 - 27°C olan şurup kıvamında bir sıvıdır. Antiseptik etki yapar. Mikropları öldürür. Onun için bağırsakları v.b. temizlemek için ilâç olarak kullanılır.

5.13 Optikce Aktiflik ve Optik İzomeri.

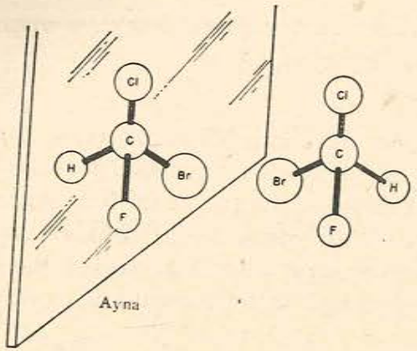
İçerisinden geçen polarize ışığın titreşim düzlemine etki ederek onu sağa veya sola çeviren maddelere *optikce aktif maddeler* ve bu olaya da *optikce aktiflik* denir. Bazı inorganik madde kristalleri optikce aktiflik gösterirler. Bu, sadece kristal hale bağlıdır. Aynı maddenin eriyiği optikce aktiflik göstermez. Fakat; birçok organik madde aynı zamanda eriyiklerinde de optikce aktiflik gösterdiğinden, bu maddeler için optikce aktifliğin, bu maddelerin molekülüne has bir özellik olduğu, sıvı ve eriyik halinde de mevcut olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu gibi organik maddelerin optikce aktifliğinin neden ileri geldiğini ilk defa inceleyen bilgin *Label*'dir. Label'e göre optikce aktifliğin sebebi, organik molekülün asimetrik olmasındandır. Sağ sol tezadı gösteren, yani, her bakımdan birbirinin aynı olan fakat, nasıl çevirirsek çevirelim birbiri üzerine gelmeyen maddelere asimetrik maddeler denir. (Sağ elimizle sol elimiz gibi).

Yukarıda söylenilen sağ ve sol tezadı göstermeyen maddeler de simetrik maddelerdir. Şimdi bir soru karşısında bulunuyoruz. Hangi organik maddeler asimetrik, hangileri simetriktir?

Bu soruya da ilk defa cevap veren bilgin *Vanthof*'tur. Bu bilgin, karbonun düzgün dörtyüzlü modelini ele alıyor; karbonun dört bağına bir, iki veya üç türlü atom veya atom grupları bağlanırsa meydana gelen maddelere uzayda ne yönden bakılırsa bakılsın daima aynı gözükeceğinden simetrik yapıya sahiptirler. Ayrıca izomerleri yoktur. Fakat, karbon atomuna dört ayrı madde bağlandığı takdirde, düzgün dörtyüzlü modelinde öyle iki diziliş mümkündür ki, birbirleri arasında daima bir sağ ve sol tezadı vardır. Binaenaleyh böyle bir molekül asimetriktir. (Şekil: 30 I°, II°).

Polarize ışık: Dalgaları yalnız bir düzlem üzerinde titreşen ışık.



I° II°

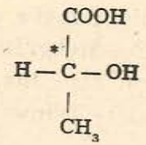
(Şekil: 30 I°, II°)

Sağ, sol tezadı gösteren iki şekil

Demek oluyor ki, dört bağında dört türlü madde olan «C» atomu asimetriktir. Formüller yazılırken, asimetrik karbon atomu derhal göze çarpsın diye molekülde, kendi üzerine bir yıldız konarak işaretlenir.

İşte böyle bir veya birkaç asimetrik karbon atomu bulunan moleküllerin bütünü de asimetriktir. Optikce aktiflik gösterirler.

Örneğin :



süt asiti

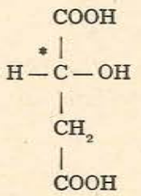
Süt asiti optikce aktiftir. Birbirlerine göre sağ, sol ayrılığı gösteren iki şekli vardır. Birincisi polarize ışığı sağa çevirdiğinden, sağ süt asiti, ikincisi ise sola çevirdiğinden sol süt asiti denir. Bir de bunlardan başka, sağ ve sol süt asitlerini eşit miktarlarda ihtiva eden bir şekli daha vardır ki, bu, polarize ışık üzerine etki etmez. Buna *rasem* (racem) şekli denir. Yukarıda anlatılanlara göre optikce aktif maddelerin en aşağı üç şekli vardır.

1°. Sağ şekli (polarize ışığı sağa çevirir),
2°. Sol şekli (polarize ışığı sola çevirir),
3°. Rasem şekli (polarize ışığa etki etmez).

Bu şekillerin her üçünün konstitüsyon formülleri dahi aynı olmakla beraber, fiziksel özellikleri başka başkadır. Bu gibi maddelere *optik izomer* maddeler ve bu olaya da *optik izomeri* denir.

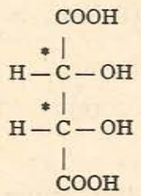
5.14 Çok Değerli Oksiasitler.

1. MALİK ASİT : ($C_4H_6O_5$)



Elmada bulunduğu için Türkçe *elma asiti* de denir. *Oksi süksinik asittir*. Molekülünde bir adet asimetrik karbon atomu bulunduğundan optikce aktiftir... Ve üç optik izomeri vardır. 100°C de ergiyen, renksiz, kristallerden ibarettir.

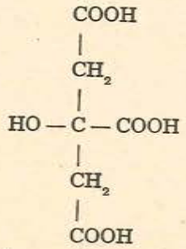
2. TARTARİK ASİT ($C_4H_6O_6$)



Formülünde görüldüğü gibi *dioksi süksinik asittir*. Potasyum ve kalsiyum tuzları halinde birçok meyvelerde bulunur. Özellikle potasyum bitartarat halinde üzümde vardır. Şarap şişelerinin dibindeki tortu potasyum bitartarattır, tartarik asit; tuzlarının inorganik asitlerle muamelesiyle serbest hale geçer. Ergime noktası 167 - 170°C olan beyaz kristallerden ibarettir.

Sodyum potasyum tartarata senyet (seignétte) tuzu denir. Fehling ayıracının yapılmasında kullanılır. Senyet tuzu, fehling ayıracında indirgeme işine girmez. Sadece iki değerli bakır katyonlarını kompleks teşkiliyle bağlar. Ve bu suretle ortamdaki «OH» iyonları ile çökelek vermesine engel olur. Yalnız, aldehitler v.b. tarafından bir değerliğe indirgenen bakır katyonları; Cu_2O teşkiliyle kiremit kırmızısı renginde çöker. Bu suretle renk değişimi kolaylıkla görülür. Tartarik asitin tuzları, pasta ve ekmekleri kabartmak için ve birçok tıbbî bileşiklerin elde edilmesinde, boyamalarda boyayı sabitleştirici ve tesbit edici olarak kullanılır. Optikce aktiftir. Çeşitli optik izomerleri vardır. Esasen optikce aktiflik ilk defa ünlü Fransız bilginlerinden *Pasteur* tarafından tartarik asitte keşfedilmiştir.

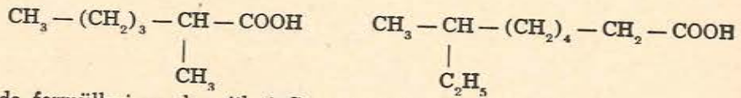
3. SİTRİK ASİT: ($H_3C_6H_5O_7$)



Limon ve portakal gibi ekşi meyvelerde bulunarak onların ekşi tadını verdiğinden, *limon asiti* de denir. Halk arasında limon tuzu diye bilinir. Ergime noktası 153°C olan renksiz kristallerdir. Tuzlarına sitrat denir. Magnezyum sitrat [$Mg_3(C_6H_5O_7)_2$, $12\,H_2O$], tıpta müshil ilacı olarak kullanılır. Ayrıca, geniş ölçüde boya sanayiinde; boya sabitleştirici olarak kullanılır.

BÖLÜM: 5

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — 

Yukarıda formülleri yazılı asitleri Cenevre sistemine göre adlandırınız.

2 — Formik asit kimya laboratuvarlarında en çok ne için kullanılır?

3 — Formik asit fehling ayıracına etki eder mi? Ederse sebebini açıklayınız.

4 — Sirke ile, sirke asiti arasında ne fark vardır? Sirkeden sirke asiti elde edilebilir mi?

5 — Mayalanma (fermantasyon) yolu ile % 12 den daha derişik sirke asiti elde edilemez. Niçin? Daha derişik elde edilmek istenirse, ne yapılır?

6 — Bezir yağı havada neden katılaşır?

7 — Bilindiği gibi kalsiyum okzalat sülfürik asitle karıştırılırsa, okzalik asit meydana gelir ve kalsiyum sulfat dibe çöker. Bu andan itibaren karışımdan okzalik asiti saf olarak elde edebilmek için, laboratuvarda ne gibi işler yapacağınızı sıra ile açıklayınız.

8 — Ürenin sentez yollarını sıra ile denklemler halinde gösteriniz.

9 — Mayalanma ile süt asiti elde ederken; meydana gelen süt asitini, neden zaman zaman mayalanma ortamından uzaklaştırmamız gerekir? Ve bu uzaklaştırma işi nasıl yapılır?

10 — Optikçe aktiflik ve optik izomeriyi süt asiti üzerinde açıklayınız.

PROBLEMLER:

11 — 1 mol-gram okzalik asitten elde edilebilen formik asit, kaç gram sodyum formiyattan elde edilir? Cevap: 68 gr.

12 — Üredeki azot yüzdesini hesaplayınız? Cevap: % 46,6

BÖLÜM 6 ESTERLER

6.1 Genel Tanımlar.

Herhangi bir asit, alkoller üzerine etki ettirilirse, asitlik özelliğini kısmen veya tamamen kaybeder. İnorganik kimyadaki nötürleşmeye benzeyen bu olaya *«esterleşme»* denir.

Nötürleşme : $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

Esterleşme : $R-OH + HCl \rightarrow R-Cl + H_2O$

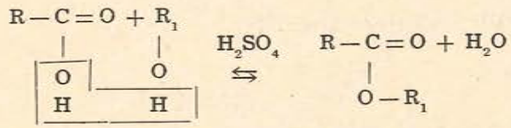
Esterleşme, inorganik asit kullanıldığı zaman, daha kolay olur. Alkolün OH'ı ile asitin H'ı H_2O teşkil eder ve bu arada ester meydana gelir. Örneğin, alkol ile derişik sülfürik asitten ilk kademede

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightarrow \underset{\text{etilsulfat asiti}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

denklemince etilsulfat asiti meydana gelir.

6.2 Karboksilli Esterler.

Bunlar, adından da anlaşılacağı üzere, organik asitlerle alkollerin meydana getirdikleri esterlerdir. Bu esterlerin teşekkülü iki yönlü bir tepkimedir. İcabında teşekkül eden ester, tekrar ayrışabilir. Buna engel olmak için, esterle beraber teşekkül eden suyu, tepkime ortamından uzaklaştırmak gerekir. Esterler elektrolit olmayan kapalı moleküllerden ibarettir.



Bu esterler yukarıdaki denklemde görüldüğü üzere, bir asit molekülü ile bir alkol molekülü arasından su ayrılması ile meydana gelir. Fakat, buradan su ayrılışı asitin «H» ile alkolün «OH»'ı arasında olmaz. Karboksil

grubundaki «OH» ile alkolün «OH» ındaki «H» arasından ayrılır. Yani *karboksilli esterler, alkoksil grubu denilen (R_1—O) ile, asitin acilinin birleşmesiyle türerler.* Burada ester teşekkülü iki yönlü bir tepkimedir. Hızı çok azdır. Bu hızı artırmak için katalizör olarak susuz H_2SO_4 kullanılır. H_2SO_4 tepkimenin her iki yönüne doğru olan hızını artırır. Bu da yeter değildir. Sülfürik asitin aşırısı kullanılır. Bu takdirde, ortamdaki suyu çekerek tepkimeyi ester teşekkülü yönüne çevirir.

6.3 Adlandırılmaları.

İnorganik asitlerin esterleri; önce, esterdeki alkilin adı söylenir, önüne asit kökünün adı getirilir: $C_2H_5NO_3$ (etil nitrat), CH_3Cl (metil klorür.) gibi.

Karboksilli esterler takdirinde: Önce asitin adı, sonra alkolden gelen alkilin adı söylenir. Ve bunların önüne (esteri) kelimesi getirilir.

$$\begin{array}{l} CH_3-C=O \\ \quad\quad | \\ \quad\quad O-C_2H_5 \end{array}$$ asetasiti etil esteri gibi.

6.4 Özellikleri.

Yağ asitlerinin monoalkollerle yaptığı esterler renksiz, hoş kokulu sıvılardır. Bu koku, moleküllerindeki acil ve alkilin cinsine bağlıdır. Örneğin, bütirik asitin etil esteri, ananas kokusundadır. Esterler doğal meyve özsularında bulunarak onların hoş kokusunu verirler. Bundan dolayı parfümeride kullanılır. Özellikle eritken olarak da çok kullanılır. Esterlerin ilk ve orta hadleri sıvıdır. Suda pek az erirler. Bazlarla muamele edilirlerse kendilerini meydana getiren alkol ile asitin alkali tuzlarına ayrılırlar.

$$\begin{array}{l} R-C=O \\ \quad | \\ \quad O-R_1 \end{array} + NaOH \rightarrow \begin{array}{l} R-C=O \\ \quad | \\ \quad O]^-\,Na^+ \end{array} + R_1OH.$$

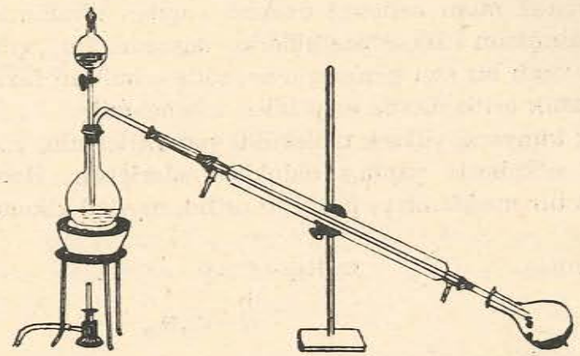
6.5 Karboksilli Esterlere Örnekler.

1. ETİL ASETAT

Cenevre sistemine göre adı *asetasiti etil esteridir.* Asetik asit molekülü ile etil alkol molekülü arasından bir H_2O çıkarmakla elde edilir. Burada su çekici olarak H_2SO_4 kullanılır.

$$\begin{array}{l} CH_3-C=O \\ \quad\quad | \\ OH + HO-C_2H_5 \end{array} \overset{H_2SO_4}{\rightleftarrows} \begin{array}{l} CH_3-C=O \\ \quad\quad | \\ \quad O-C_2H_5 \end{array} + H_2O$$

DENEY: 1/4 litrelik bir balon, (Şekil: 31) de görüldüğü gibi, damlatma hunisi ve bir soğutucuya bağlanır. Balon içerisine 30 cm³ alkol, 20 cm³ derişik H_2SO_4 konur. Yaklaşık olarak 150°C ye kadar ısıtılır. Sonra damlatma hunisiyle yarı yarıya alkol ve buzlu sirkeden yapılmış 300 cm³ karışım da, ester teşekkülü ile orantılı olarak yavaş yavaş dökülür.



(Şekil: 31)
Laboratuvarda etil asetatın elde edilişi

Meydana gelen ester buharları soğutucudan geçerken sıvılaşarak toplama kabında toplanır. Hoşa giden ve ferahlatıcı bir kokusu vardır. Yoğunluğu 0,924, k.n. 78°C dir.

2. İZOAMİL ASETAT

$$\begin{array}{l} CH_3-C=O \\ \quad\quad | \\ \quad O-C_5H_{11} \end{array}$$

İzoamil alkolün, asetik asitle meydana getirdiği bir esterdir. Armutların özsuyunda bulunarak onların hoş kokusunu verir. Bundan dolayı kendisine *armut ruhu (esteri)* de denir. İyi bir eritkendir.

K. n. 138°C, yoğunluğu 0,885 tir.

3. ANANAS ESTERİ

$$C_3H_7-C(=O)-O-C_2H_5$$

Ananas kokusunda olduğu için bu ad verilmiştir. Kimyaca adı *bütirik asit etil esteridir*. Adından da anlaşılacağı gibi, bütirik asit ile etil alkolün esterleşmesinden elde edilir. K.n. 110,1°C, yoğunluğu 0,900 dür. Ananas esteri de dahil bütün esterler çok iyi eritkendirler.

4. BALMUMU

Genel olarak mum kelimesi üzerine yapılan idrakimiz; öteden beri bilinen balmumunun fiziksel özelliklerine dayanır. Yani, çok veya az yağlı, sıcakta kıvamlı bir sıvı görünüşünde, suda erimeyen fakat, karbon sülfür gibi organik eritkenlerde eriyebilen maddelerdir.

Mumlar; kimyaca, yüksek moleküllü yağ asitlerinin, yine yüksek moleküllü monoalkollerle yapmış oldukları esterlerdir. Balmumu da sarı renkte tatsız bir madde olup, palmitin asitin, myrisil alkolle denklem gereğince,

$$C_{15}H_{31}-C(=O)-O-C_{30}H_{61}$$

meydana getirmiş olduğu bir esterdir. Yani, *palmitin asit myrisil esteridir.*

5. YAĞLAR

Hayvan ve bitkilerin yapısında bulunurlar. Kaygan, sudan hafif, döküldüğü yer üzerinde lekeler bırakan kimyasal maddelerdir. Kolaylıkla, enerji vererek yanarlar; bundan dolayı vücudun enerji kaynaklarıdır.

Bileşimleri:

Gliserinin yağ asitleriyle meydana getirmiş oldukları esterlerdir.
Genel formülleri :

$$\begin{array}{l} R-COO-CH_2 \\ \quad\quad | \\ R_1-COO-CH \\ \quad\quad | \\ R_2-COO-CH_2 \end{array} \quad \text{dır.}$$

Burada acillerin her üçü ayrı olabileceği gibi, bazen aynı da olabilir.

Doğal (tabii) yağlar, çeşitli yağ asitlerinin, gliserinle meydana getirdikleri esterler karışımından ibarettir. Doğal yağların içerisinde yüksek moleküllü doymuş yağ asitlerinin gliseridleri ne kadar fazla ise, böyle yağlar katı, yüksek moleküllü doymamış yağ asitlerinin gliseridleri miktarı ne kadar fazla ise sıvıdır.

Özellikleri ve besin değerleri:

Yağlar, fiziksel bakımdan katı yağlar, sıvı yağlar diye iki kısma ayrılırlar. Örneğin: Yemek yağı, iç yağı, katı; balıkyağı ve zeytinyağı sıvı yağlardır. Ayrıca sıvı yağlar da; havada kuruyan yağlar, kurumayan yağlar şeklinde iki sınıfa ayrılırlar.

1°. Kuruyan yağlar:

Keten yağı, haşhaş yağı.

2°. Kurumayan yağlar:

Zeytinyağı v.b. gibi. Bunlar içerisinde, özellikle kuruyan yağlar, yağlı boya yapılmasında çok kullanılır. Yağlar bazik ortamda, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi,

$$\begin{array}{l} R-COO-CH_2 \\ \quad\quad | \\ R_1-COO-CH \\ \quad\quad | \\ R_2-COO-CH_2 \\ \text{yağ} \end{array} + 3HOH \rightarrow \begin{array}{l} R-COOH \\ R_1-COOH \\ R_2-COOH \\ \text{yağ asitleri} \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{gliserin} \end{array}$$

hidrolize uğrayarak kendisini meydana getiren yağ asitleri ile gliserine ayrılır (Teknikte gliserin elde edilişi). Yağların bileşiminde genellikle stearik, palmitik, oleik gibi yağ asitleri bulunur.

Yağların besin olarak büyük bir önemi vardır. Yandıkları vakit vücutta 1,00 gr. yağ başına 9,500 K. kalorilik enerji meydana getirirler ki, bu değer, karbonhidrat ve protein gibi aynı miktar besinlerin yanma ısılarının iki katı kadardır. Yalnız, proteinlerin aksine, hücre yapımında hiç bir rolleri yoktur. Yağların teknikte önemli yerleri vardır. Sabun, mum, boya, yer muşambası, patlayıcı madde, tıpta merhem ve diğer birçok ilâçların yapılmasında kullanılır.

6.6 Margarin ve Hidrojenlendirilmiş Yağ.

Bütün doğal yağların içinde, hidrojenle doymuş veya doymamış yağ asitlerinin gliseridleri vardır. Sadece, koko yağı doymuş, keten yağı da doymamış yağ asitlerinin gliseridlerinden yapılmışlardır. Bir yağın içerisinde yüksek moleküllü doymuş yağ asitlerinin gliseridleri miktarı fazla ise böyle yağ katı, yüksek moleküllü doymamış yağ asitlerinin gliseridleri miktarı fazla ise sıvıdır. O halde, sıvı yağları katılaştırabilmek için bileşimlerindeki doymamış yağ asitlerini hidrojenle doyurmalıdır.

Bunun için, otoklavlarda sıvı yağların içinden, nikel tozlarının katalitik etkisi altında, 140°C de yüksek basınçla hidrojen geçirilir. Böylece, H_2 ile doyurulur. Örneğin: Oleat sıvıdır. Çünkü molekülündeki, oleik asit kökü doymamıştır. Yukarıda anlatıldığı gibi, hidrojenle muamele edilirse:

$$C_3H_5[CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COO]_3 + 3H_2 \xrightarrow{Ni}$$

oleat (sıvı yağ)

$$C_3H_5[CH_3-(CH_2)_7-CH_2-CH_2-(CH_2)_7-COO]_3$$

stearat (katı yağ)

denklemde görüldüğü gibi, doyurularak katı olan stearata dönüşür. Bu işleme yağların hidrojenlendirilmesi veya katılaştırılması denir. Yağ sanayiinde çok önemlidir.

Margarin:

Zeytinyağı, susamyağı, süt, yumurta sarısı, içyağı ve balina yağı gibi sıvı bitkisel ve hayvansal yağların yukarıdaki usule göre hidrojenlendirilmesiyle elde edilen katı yağdır. Memleketimizde de gelişmiş bir sanayidir. Margarin, tereyağını andırır. Bundan dolayı, son zamanlarda tereyağı yerine kullanılmaktadır. Tereyağına tabiatın vermiş olduğu vitaminleri ihtiva etmediğinden, besin maddesi olarak tereyağı ile mukayese edilemez. Fakat, içerisine tereyağında bulunan vitaminler sonradan katılırsa bir dereceye kadar tereyağı yerini tutabilir.

6.7 Mumlar.

(Sayfa: 110) da anlatıldığı gibi mumlar, yağ asitleriyle yüksek moleküllü monoalkollerin esterleridir. Aydınlatmada kullanılan mum ise, bir ester değil, stearik asit ile palmitik asit karışımıdır. Mum yapmak için yağlar hidroliz edilerek kendilerini teşkil eden yağ asitlerine ayrılırlar. Bu yağ asitleri karışımı damıtılarak yabancı maddelerinden temizlenir. Sonra basınç altında sıvı halinde bulunan oleik asitten ayrılırlar. Bu suretle

stearik ve palmitik asit karışımları elde edilmiş olur. İçerisine bir miktar parafin katılarak ergitilir. Ve orta kısmında borik asitle ıslatılmış fitiller bulunan kalıplara dökülür. Bu suretle *ispermeçet* adı verilen mum elde edilmiş olur.

OKUMA PARÇASI

Sabun ve Sabun Endüstrisi

Sabun :

Yağ asitlerinin Na ve K gibi alkali metal tuzlarıdır. Elde edilebilmesi için yağların NaOH ve KOH ile hidrolize uğratılması gerekir.

$$\begin{array}{lcl} C_{17}H_{35}-COO-CH_2 & NaOH & C_{17}H_{35}COONa \quad CH_2OH \\ C_{17}H_{35}-COO-CH & + NaOH \rightarrow & C_{17}H_{35}COONa + CHOH \\ C_{17}H_{35}-COO-CH_2 & NaOH & C_{17}H_{35}COONa \quad CH_2OH \end{array}$$

yağ — sodyum stearat (sabun) — gliserin

tepkime sonucunda sabun elde edildiğinden, bu hidrolize *sabunlaşma* denir. Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi, sabun yanında geliserin de elde edilir. Sabunlaştırma olayı aynı zamanda doğrudan doğruya otoklavlar içinde, basınç altında katalizörlerin etkisiyle HOH ile yapılabilir. Çoğu zaman katalizör olarak çok az miktarda sönmüş kireçle, oleik sülfamit kullanılır.

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3H_2O \rightarrow 3C_{17}H_{35}COOH + C_3H_5(OH)_3$$

Sabunlaştırma sonunda ortamda iki sıvı katmanı vardır. Altta su ile karışmış gliserin ile üstte suda erimeyen yağ asitleri bulunur. Yağ asitleri alınarak alkali hidroksitleri veya karbonatları ile muamele edilirse,

$$2C_{17}H_{35}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2C_{17}H_{35}-COONa + H_2O + CO_2 \quad \text{veya}$$

$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \rightarrow C_{17}H_{35}-COONa + H_2O$$

denklemleri gereğince sabuna çevrilir. Bu usul, birincisine göre daha ekonomiktir. Çünkü, yan ürün olarak meydana gelen gliserinden tam olarak faydalanılır. Sodyum sabunu, bilinen beyaz sabun, potasyum sabunu da arap sabunudur.

Sabunların temizleme özelliği :

Suda eriyen sabunlar eriyiklerinde bir miktar hidrolize uğrayarak, ortama OH iyonu verirler.

$$C_{17}H_{35}COO^- + Na^+ + H^+ + OH^- \rightarrow C_{17}H_{35}COOH + Na^+ + OH^-$$

Bu iyonlar temizlenecek yüzeyi yumuşatarak, kirlerin kolaylıkla çıkmasını temin ederler. Sonra, eriyikte kolloidal halde bulunan sabun parçacıkları, kirleri absorbe ederek su ile beraber alır götürürler.

Sabunların sınıflandırılması:

Sabunlar bileşimleri dikkate alınarak iki sınıfa ayrılırlar:

1°. Yumuşak sabunlar:

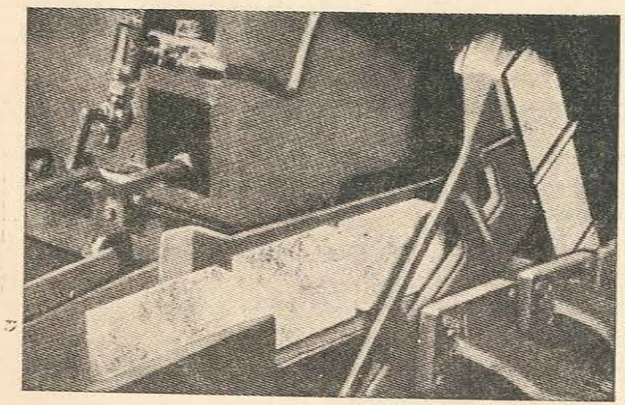
Sodyum ve potasyum sabunları gibi suda eriyebilen sabunlardır.

2°. Sert sabunlar:

Yağ asitlerinin suda erimeyen metal tuzlarıdır. Mg, Ca stearatlar gibi. Bundan dolayı sabunlar kireçli ve magnezyumlu sularla muamele edilirse, suda erimeyen kalsiyum ve magnezyum sabunları meydana geleceğinden, sabun köpürmez. Bu olaya sabun kesildi ve böyle sulara da «sert su» denir. Suda erimeyen sert sabunlar, çeşitli maksatlar için, örneğin: Çinko stearat antiseptik olan talk pudrasında ve merhem olarak, kurşun stearatta yakı olarak kullanılır.

Laboratuvarda sabun yapılması:

DENEY: % 10 luk 200 cm³ NaOH ile 200 gr. zeytinyağı aşağıdaki gibi karıştırılır. % 10 luk 50 cm³ NaOH, 200 gr. zeytinyağı üzerine dökülür. Bir saat ısıtıldıktan sonra, tekrar 75 cm³ % 10 luk «NaOH daha dökülür. Yine bir saat hafifçe ısıtılır. Karışım üzerine tekrar 50 cm³ NaOH ve 50 cm³ saf su dökülür. Bu arada karışım; sabunlaştırma olayını kolaylaştırmak için devamlı olarak karıştırılmalıdır. 3 - 4 saat bir su banyosu üzerinde ısıtılır. Kalan NaOH da katılır. Bir saat sonra 250 cm³ su katılarak kıvamlı bir madde elde edilinceye kadar kaynatılır. Daha sonra karışıma 1,5 litre sıcak su ilâve edilir. Saydam, kıvamlı bir macun elde edilene kadar iyice karıştırılır. 100°C ye kadar ısıtılmış 100 gr. tuz eriyiği ile doyurularak, bir gün kendi haline bırakılır. Ertesi gün sertleşmiş kütle alınarak parçalara kesilir ve kullanılır (Şekil: 32). (Burada NaCl niçin kullanılır?)



(Şekil: 32)
Modern sabun fabrikalarında, sabunların damgalanması kalıplara kesilmesi

DENEY: Bir tüp içerisine % 20 lik NaOH eriyiği hazırlayarak küçük bir beherde, 10 gr. kadar zeytinyağı ile karıştırıp bir süre kaynatarak sabunlaşma olayı ile meydana gelen sabun köpüklerini görünüz.

Türkiye'de sabun sanayii özellikle Ayvalık, Bursa, Antalya ve Istanbul bölgelerinde gelişmiş ve modern fabrikalar kurulmuştur.

6.8 Kuruyan Yağlar, Yağlıboyalar ve Vernikler.

Boyalar, sürüldükleri yüzeyi aşınmaktan ve tahrip edici küçük organizmaların zararlarından korur. Aynı zamanda sürüldüğü yüzeyin temizliği kolay olduğu gibi, güzel bir görünüşü vardır. Bu bakımdan boyalar teknikte çok kullanılır.

6.9 Kuruyan Yağlar.

Buharlaşmadan kuruyan yağlardır. Bundan dolayı sürüldükleri yüzeyi ince bir filim halinde kaplar. Ketentohumu yağı buna güzel bir örnektir. Teknikte çok kullanılır. Ketentohumu yağı, linol (linoleik) ($C_{17}H_{31}COOH$), linolenik ($C_{17}H_{29}COOH$) ve izolinolenik ($C_{17}H_{29}COOH$) gibi doymamış yağ asitlerinin, gliserinle meydana getirmiş oldukları esterlerdir.

Bu gibi yağların moleküllerinde birden fazla çift bağ bulunduğundan açık havada kaldıkları zaman, bu kısımlarından havanın oksijenini bağlayarak doymuş hale geçer ve sürüldüğü kısımda sertleşerek ince bir tabaka halinde kalırlar.

6.10 Yağlıboyalar.

Yağlıboya inorganik yapıya sahip, boya denilen katı maddelerin kuruyan yağlar içerisinde iyice dağıtılmasıyle meydana gelen süspansiyondur... Ekseriya beyaz boya olarak titan dioksit (TiO_2), çinko beyazı (ZnO) ve litofan ($BaSO_4$ + ZnS) kullanılır. Boya olarak kullanılan, daha birçok inorganik maddeler vardır. Söz gelimi, mangan dioksit (MnO_2); siyah, litarj (PbO); sarı, sülgen (Pb_3O_4); parlak portakal; stibin (Sb_2S_3) turuncu boya olarak kullanılır.

Örneğin: Ketentohumu yağı, 150°C de MnO_2, litarj (PbO) gibi metal oksitleriyle kaynatılırsa yağlıboya elde edilmiş olur. Yağlıboyaların akıcılığını artırmak ve böylece onları daha kolay sürülebilir hale getirmek için, uygun miktarlarda terebentin, neft yağı veya denature alkol gibi ucuz eritkenlerle karıştırılır.

6.11 Vernikler.

Kuruyan yağlar içerisinde, reçinelerin eritilmesiyle meydana gelen karışımlardır. İcabında akıcılığını artırmak ve havada daha kolay kurumasını sağlamak için eritkenlerle muamele edilirler. Yağlıboyalardan daha dayanıklıdır. Ve sürüldükleri yüzey cam gibi parlaklık kazanır. Verniklerde, çeşitli reçineler kullanılır. En önemlileri, kopal ve amber reçineleridir. Bunlardan en ucuz ve en çok kullanılanı *şellak*tır.

6.12 Şellak.

Şellak, lak'ın alkoldeki bir eriyiğidir. Lak ise, bir cins böceğin reçineli salgısından ibarettir.

BÖLÜM : 6

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — $C_3H_7COOC_2H_5$ formülü ile gösterilen esterin hangi asit ve alkolden yapılabileceğini gösteriniz; sonra, sadece cam boru, deney tüp, huni, cam balon, mantar ve lastik boru kullanarak bu sentezin yapılabileceği bir aparey şekli çiziniz.

2 — Bir deney tüp içerisinde bulunan sirke asiti üzerine, etil alkol ve sülfürik asit karışımı ilâve edip ısıttıktan sonra koklayınız. Ne hissedersiniz? Nasıl bir bileşik teşekkül etmiştir? Formülünü yazınız.

3 — Ester elde edilmesinde katalizör olan sülfürik asitin neden aşırısı kullanılmalıdır?

4 — Sıvı yağların katılaştırılması mümkün müdür? Mümkünse nasıl yapılır?

5 — Genel olarak sabunun tanımını yapınız ve suda eriyen sabunların temizleme özelliğini açıklayınız.

6 — Balmumu ile bildiğiniz yakıt mumu arasında bileşim bakımından ne fark vardır?

7 — Yağlıboya nasıl elde edilir? Vernikle arasında ne fark vardır?

8 — Yağlıboyalar ile boyar maddeler arasında ne fark vardır? Açıklayınız.

PROBLEMLER:

9 — 44 gr. asetik asit etil esterini elde edebilmek için % 80 lik kaç gram etil alkol gereklidir? Hesaplayınız. Cevap: 28,75 gr.

10 — Sodyum stearatın mol-gramını (formül-gramını) hesaplayınız. Cevap: 306 gr.

11 — 8,84 kg. Oleat'ın hidrojenlenmesiyle kaç gram stearat elde edilir? Cevap : 8,90 kg.

BÖLÜM 7

KARBONHİDRATLAR (KARBOHİDRATLAR)

7.1 Tanım.

C, H ve O elementlerinden yapılmış olup, aynı zamanda H ile O nin oranı sudaki oran gibi olan bileşiklerdir. Tanıma göre genel formülleri; $[C_n(H_2O)_m]$ dir. (m ve n, birden itibaren tamsayıları gösterir).

Bugün, yukarıdaki formülü gerçekleyen her maddenin karbonhidrat olmadığı bilinir. Yani, karbonhidratların yukarıdaki formülü gerçeklemesi lâzım; fakat yeter şart değildir. Örneğin; sirke asiti ($C_2H_4O_2$), yukarıdaki formülü gerçeklediği halde karbonhidrat değildir.

Karbonhidratların bugünkü anlamı yukarıdaki tanıma uyan; aynı zamanda molekülünde oksialdehit, oksiketon grupları bulunan bileşiklerdir. Bu sınıfa nişasta, selüloz ve şekerler dahildir.

7.2 Fotosentez ve Karbonhidratların Meydana Gelmesi.

Bitkiler, havada yaklaşık olarak % 0,03 oranında bulunan CO_2 ile kökleriyle topraktan almış oldukları suyu, yapraklarında güneşin enerjisi ve klorofilin katalitik etkisi altında birleştirirler.

$$xCO_2 + xH_2O + \text{güneş enerjisi} \xrightarrow{\text{klorofil}} (CH_2O)x + xO_2$$

herhangi bir monosakkarit meydana gelir. Bu da, daha sonra bitki tarafından polimerize edilerek, daha yüksek moleküllü nişasta, selüloz ve çeşitli şekerleri yaparlar.

7.3 Karbonhidratların Sınıflandırılması.

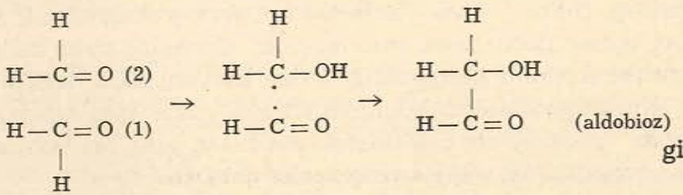
1°. Monosakkaritler: Birden çok formaldehitin polimerizasyona uğrayarak meydana getirdikleri, en fazla 6 «C» atomu havi, açık zincirli oksialdehit veya oksiketonlardır. En önemlileri glikoz; (üzüm şekeri, dekstroz), levüloz; (meyve şekeri, früktoz) dır.

2°. Disakkaritler: İki monosakkarit molekülü arasından bir molekül suyun ayrılmasıyle meydana gelen kondensasyon ürünleridir. Birbirlerine bir oksijen köprüsü ile bağlanmış iki karbon iskeleti vardır. Önemlileri sakkaroz (pancar şekeri, kamış şekeri) dir.

3°. Polisakkaritler: Büyük sayıda monosakkarit molekülleri uzun ve yüksek polimer bir molekül halinde birleşirler ki, bu maddeler polisakkaritlerdir. Her monosakkarit molekülü, komşu molekül ile birleşirken bir molekül su kaybeder, en önemlileri nişasta ve selülozdur.

7.4 Monosakkaritler.

1°. Aldozlar: Karbonhidratların tanımına göre, en basit karbonhidrat, formaldehit (CH_2O) gibi düşünülebilir. Bu itibarla, yüksek molekküllü karbonhidratların teşekkülünü formaldehitin polimerizasyonuyle açıklamak mümkündür. Örneğin, 2 karbonlu monosakkarit, 2 molekül formaldehitin polimerizasyonuyle meydana gelir.



(aldobioz)

gibi.

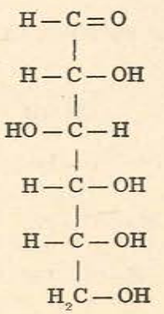
Yukarıdaki formaldehit moleküllerinden, (1) incisinden kalkan bir hidrojen atomu, (2) nci molekülün oksijenine bağlanır. Bu suretle her iki molekül de karbonlar üzerinde açıkta kalan elektronlar, bir tek bağ halinde birleşirler. Bu suretle, iki karbonlu bir karbonhidrat molekülü meydana gelmiş olur. Bunlara isim vermek için, karbon sayısı sonuna *oz* eki getirilir. Aynı zamanda molekülde bir de aldehit grubu olduğunu ifade etmek için başına *aldo* hecesi konur, *(aldobioz, aldotrioz)* gibi. Aldozların en önemlisi bir aldohekzos olan glikozdur.

Glikoz: ($C_6H_{12}O_6$)

Dekstroz veya üzüm şekeri de denir. Üzüm ve balda serbest olarak bulunur. Aynı zamanda canlıların kanında yaklaşık olarak % 0,12 glikoz vardır. Teknikte nişastanın hidrolizi ile elde edilir. Bizim memleketimizde buğday nişastasının, seyreltik HCl veya H_2SO_4 ün katalitik etkisi altında hafifçe ısıtılarak hidrolize uğratılmasıyle,

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

denklemi gereğince elde edilir. Ergime noktası 146°C olan güzel, ince iğnelere benzer, kristaller halindedir. Açık formülünde de görüldüğü gibi bir aldohekzostur.

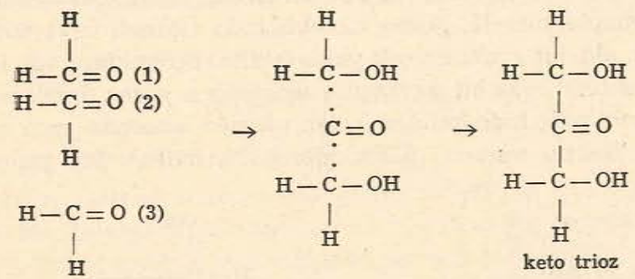


glikoz

Molekülünde aldehit grubu bulunduğu için indirgen özelliği gösterir. Fehling ve amonyaklı gümüş nitrat eriyikleri üzerine etki eder. Esasen idrarda şeker bu şekilde aranır. Glikoz, molekülünde dört adet asimetrik karbon atomu olduğundan optikce aktiftir. Polarize ışığı sağa kırar.

2°. Ketozlar :

Formaldehit molekülleri aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi bir de moleküllerinde keton grubu meydana getirecek şekilde polimerizasyona uğrarlar.

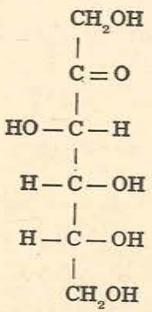


keto trioz

(2) numaralı formaldehit hidrojenlerinden birisi, (1) numaralı molekülün oksijenine, diğeri (3) numaralı molekülün oksijenine bağlanır. Bu suretle karbonlar üzerinde açıkta kalan elektronlar da, aralarında ortaklaşırlar. Böylece, karbon atomları da tek bağ ile birbirlerine bağlanır. Meydana gelen karbonhidrat molekülü içerisinde, keton grubu teşekkül ettiğinden adlandırmak için aldo hecesi yerine *keto* hecesi getirilerek söylenir. Yukarıdaki ketoz *ketotrioz* şeklinde adlandırılır.

Ketozların en önemlisi bir ketohekzos olan levülozdur.

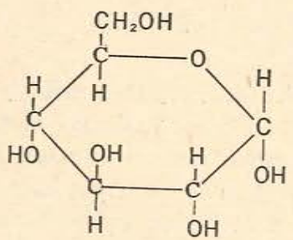
Levüloz: $(C_6H_{12}O_6)$



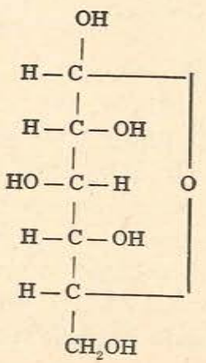
Früktoz veya meyve şekeri de denir. Sakkarozun hidrolizinde, glikoza eşit miktarda meydana gelir. Balda % 80 oranında ve daha birçok meyvelerin özsuyunda glikozla beraber bol miktarda bulunur. Glikoza nazaran daha güç erir. Ve daha güç kristalleşir. Kristalleri 95°C de ergir. Glikozdan daha tatlıdır. Polarize ışığı sola çevirir.

7.5 Disakkaritler.

Tek bağ ile birbirine bağlanmış iki atom, bu tek bağ etrafında serbestçe dönebilir, bükülebilir. Bunun için beş, altı atomdan ibaret; açık, dallanmamış bir karbon iskeleti, iki ucu birbirine yaklaşacak şekilde bükülebilir. Bu sebeple, meselâ, glikoz molekülünün üçüncü veya dördüncü hidroksil grubu, aldehit grubuna çok yaklaşabilir. Bu yaklaşmada hidroksil grubunun protonu, aldehit grubunun oksijenine geçer, böylece, aldehitin karbon atomuyle, hidroksilden kalan oksijen arasında yeni bir bağ meydana gelir. Bunun sonucu, glikoz molekülü, halkalı bir yapıya dönüşür.



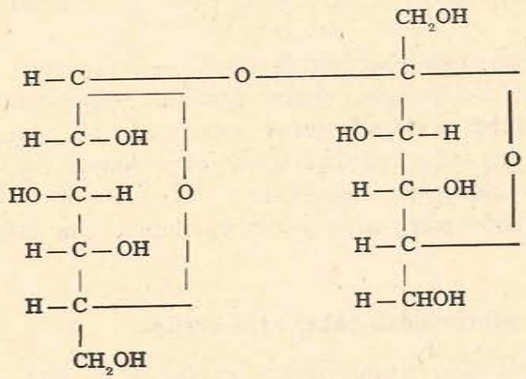
glikozun yarıasetal şekli



Glikozun bu yeni şekline *yarıasetal* şekli denir. Çünkü, bu halkalı yapıda aldehit grubu yerine, yarıasetal grubu geçmiş olur. Yarıasetal grubu özellikle kalevi ortamda kolayca açılarak, eski haline döndüğü için, bir monosakkarit, yarıasetal halinde de indirgendir. Fehling ve amonyaklı gümüş nitrat eriyiklerine etki ederler. Glikozda olduğu gibi, diğer monosakkaritlerin de yarıasetal şekilleri vardır.

Disakkaritler, yarıasetal halinde bulunan iki monosakkarit molekülünden bir mol su ayrılmasıyle meydana gelen bileşiklerdir. En önemli disakkarit, sakkarozdur.

1°. Sakkaroz: $(C_{12}H_{22}O_{11})$



sakkarozun açık formülü

Yarıasetal halinde bulunan bir glikoz molekülü ile yine yarıasetal halindeki, bir früktoz molekülünden su ayrılmasıyle teşekkül eden bileşiktir. Açık formülünde görüldüğü gibi, su molekülü, glikozun, yarıasetal hidroksili ile früktozun yarıasetal hidroksili arasından ayrılır. Bunun için, sakkarozdaki aldehit grubu bozulmuştur. Fehling ayıracı ve amonyaklı gümüş nitrat üzerine etki etmez. Ancak, serbest hekzoslarına ayrıldığı zaman, indirgen özellik gösterir.

DENEY: Önce glikoz ile fehling eriyiği kaynatılır. Fehling eriyiğindeki maviden kiremit kırmızısına kadar olan renk dönüşümü açık bir şekilde görülür. Daha sonra, sakkaroz fehling eriyiği ile kaynatılırsa hiç bir değişiklik görülmez. Çünkü fehling eriyiği indirgenmemiştir.

Sakkaroz suda bol miktarda erir. 160°C civarında ısıtılırsa esmer renkli bir kütleye dönüşür. Buna (karamel) adı verilir. Sakkaroz bir miktar asit eriyiği ile kaynatılırsa hidrolize uğrayarak hekzoslarına ayrışır.

DENEY: Sakkaroz eriyiği HCl ile kısa bir süre kaynatılıp, soda veya NaOH ile nötürleştirildikten sonra, fehling ayıracına etki ettiği görülür.

Sebebi, eriyikte serbest hekzoslar meydana gelmiştir. Sakkarozun bu şekilde hekzoslarına ayrılması olayına çevrilme (inversion) [*] denir. Çünkü polarize ışığı sağa çeviren sakkaroz, şimdi sola çevirir.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \leftrightarrows C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

İşte, bu şekilde eşit miktarlarda glikoz ve levülozdan ibaret, polarize ışığı sola çeviren, bu karışıma *invert (evirtik)* şeker denir. Doğal olarak balda vardır. Sakkaroz doğada şeker pancarında ve şeker kamışında bol miktarda bulunduğundan, pancar şekeri veya kamış şekeri diye de bilinir. Esasen bu maddelerden elde edilir.

Memleketimizde pancardan şeker yapılması, çok gelişmiş geniş bir sanayi alanıdır.

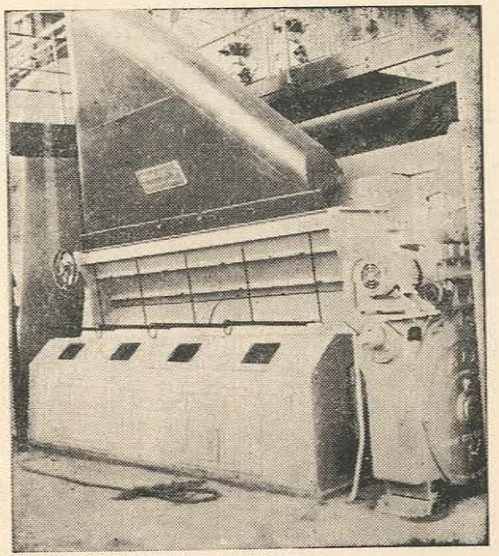
2°. Şeker pancarından şeker elde edilişi:

Şeker pancarı kök kısımlarından kurtarılarak güzelce temizlendikten sonra, özel makinelerde ince ince dilinir. Bu dilimler 80-90°C arasında su ile muamele edilir. Bu takdirde, şeker eriyerek suya geçer. Karışımı ısıtmaktan maksat, protoplazmayı öldürmektir. Çünkü şeker, canlı hücre çeperlerinden geçemez. Aksi halde, elde edilecek şeker eriyiğindeki şeker yüzdesi beklenilenden çok az olur.

Bu şekilde elde edilen şeker eriyiğinde, daha bazı yabancı maddeler vardır. Bunlardan kurtarmak için, karışım, kireç sütü ile muamele edilir. Organik asitlerle, proteinli maddeler kalsiyum tuzu halinde çöker. Şeker ise kalsiyum sakkarat halinde çözünmüş olarak kalır, ayrılır. Daha sonra karışım içerisine CO_2 gazı gönderilir. Aşırı $Ca(OH)_2$ ve kalsiyum sakkarattaki kalsiyum, karbonat teşkiliyle çökelir. Eriyikte serbest

[*] Bazen çevrilme yerine devrilme de denir.

sakkaroz kalır. Tekrar filterpreslerden süzülür. Süzüntü, vakum kazanları içerisinde düşük basınç altında buharlaştırılarak koyulaştırılır. Bu sırada şekerin büyük bir kısmı kristallenir. Geride kristallenmeden kalan kısım, % 5 şeker ihtiva eden *melas*'tır. Melastan tekrar şeker elde edildiği gibi, fermantasyona uğratılarak alkol de elde edilebilir. Fakat büyük bir kısmı fabrika civarında hayvan yemi olarak kullanılır.



(Şekil: 33)
Malatya Şeker Fabrikasının buhar kazanlarından bir görünüş.

Ham şeker kristalleri alınır, üzerine su veya şeker şurubu püskürtülerek yıkanır. Böylece son melas kalıntılarında da temizlenir. Sonra şurup haline getirilerek, sülfüroz asit veya kemik külü ile rengi giderildikten sonra, tekrar vakum kazanlarında koyulaştırılarak kalıplara dökülür. Böylece kesme şeker elde edilmiş olur. Yıkanmış ham şeker, santrifüje edilerek sıvı kısımdan ayrıldıktan sonra, sıcak hava ile kurutulursa toz şeker elde edilir. Yukarıda anlatılan bu şeker elde edilişi, büyük ve modern fabrikalarda yapılmaktadır.

Şeker fabrikaları, kampanya süresi denilen yılın birkaç ayında çalışır. Çünkü, topraktan sökülen pancarlar derhal işlenmelidir. Stok edilirse, fermantasyona uğrayarak şekeri bozunur. O halde, şeker fabrikalarının kampanya süresi, şeker pancarının hasat (toplama) aylarına isabet eder. Şeker kamışından da şeker aynı şekilde yapılır.

3°. Laktoz (süt şekeri): ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

Glikoz ve galaktozdan bir molekül su ayrılmasıyle teşekkül eder, yalnız, laktoz molekülünde, glikoz aldehiti hâlâ serbest bulunduğundan, laktoz fehling ayıracı üzerine etki eder.

İnsan ve hayvan sütünde % 4 - 8 arasında erimiş olarak bulunur. Esasen süt şekeri adı da bundan dolayı verilmiştir. Sütteki süt asiti bakterileri laktozu, süt asitine kadar parçalarlar (bk. sayfa: 102).

4°. Maltoz (malt şekeri) : $(C_{12}H_{22}O_{11})$

Kapalı formülüne dikkat edilecek olursa, sakkarozun izomeri olduğu görülür. Maltoz da bir disakkarittir. İki molekül glikozdan bir molekül su ayrılmasıyle oluşur. Maltozda da glikoz aldehitinden biri serbest halde bulunduğundan, fehling ayıracına etki eder.

$$(C_6H_{10}O_5)n + {}^{n}/2H_2O \rightarrow {}^{n}/2(C_{12}H_{22}O_{11})$$

Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi, nişastanın 70 - 75°C de maltın [*] katalitik etkisi altında hidrolizi ile elde edilir. Gayet güzel ince iğneler halinde kristallerden ibarettir.

5°. Selobioz (selüloz şekeri) : $(C_{12}H_{22}O_{11})$

İki glikoz molekülünden meydana gelen bir disakkarittir. Yalnız, glikoz moleküllerinden birinin, atomlarının uzaydaki dizilişinde diğerine göre küçük bir fark vardır.

OKUMA PARÇASI

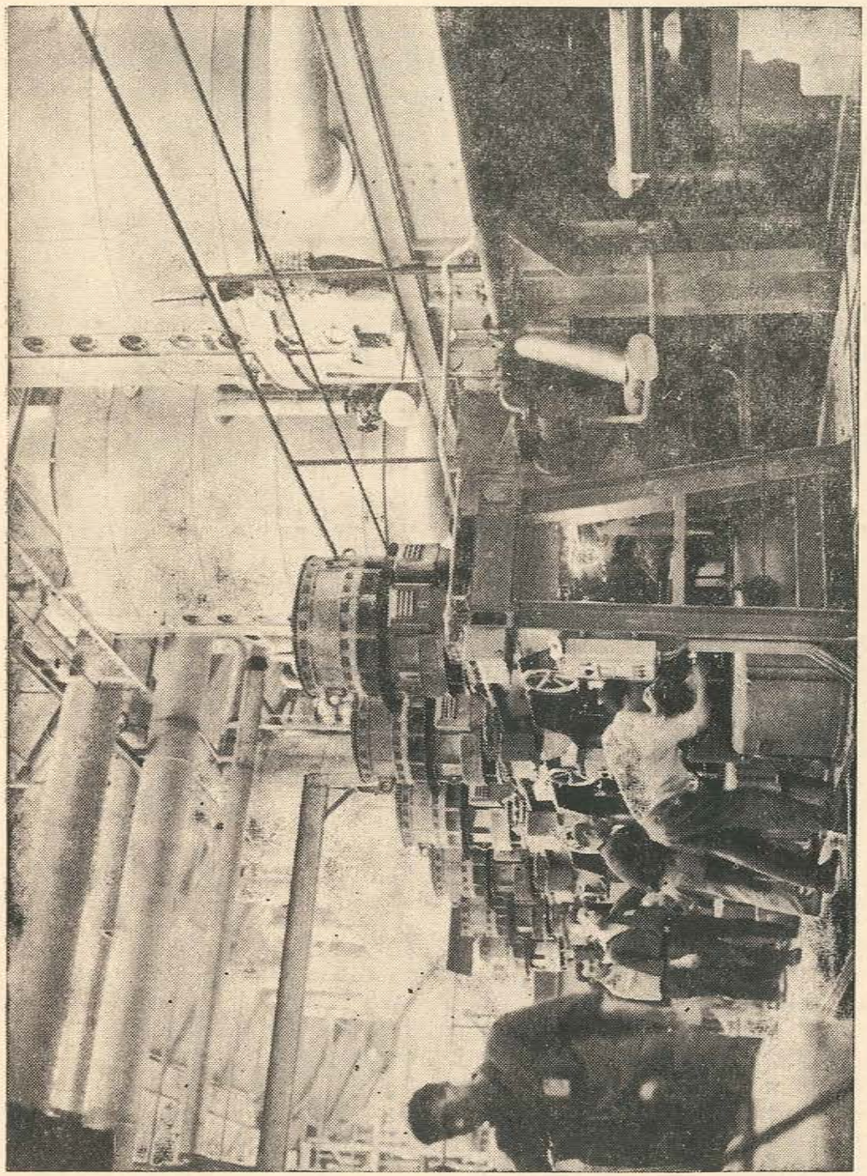
Şeker Fabrikalarımız

Turhal 1934, Eskişehir 1933, Uşak 1926, Adapazarı 1953, Alpullu 1926, Konya 1954, Burdur 1955, Elâzığ 1956, Erzincan 1956, Erzurum 1956, Malatya 1956, Susurluk 1953, Amasya 1954, Kayseri 1955, Kütahya 1954, Ankara 1962 ve Kastamonu 1965 de olmak üzere 17 modern şeker fabrikamız vardır.

Bunlardan Kastamonu ve Ankara Şeker Fabrikalarına ait tesislerin % 70'i memleketimizde yapılmıştır. Bu yönden ayrı bir önem taşımaktadırlar. Şeker fabrikalarımızın hepsi şeker pancarı işlemektedir.

Memleketimizde şeker sanayii Cumhuriyet devri ile başlar. Başlangıçta yılda küçük imalâthanelerden 573 ton olan şeker üretimi, modern şeker fabrikalarının kurulması ve özellikle şeker sanayiinin başlangıç maddesi olan pancar ekiminin genişlemesi oranında artmıştır. (Sayfa: 126) daki çizelge şeker üretiminin artışını göstermektedir

[*] Malt: Arpa, su ile karıştırılarak filizlenmeye bırakılır. Sonra filizlenen bu kısım kurutulur. İçerisinde diastas denilen bir nevi ferment vardır. Nişasta üzerine etki ederek maltoza çevrilmesine yardım eder.



(Şekil: 34) Tesislerinin % 70'i memleketimizde yapılmış olan Ankara Şeker Fabrikasının kristal şeker santrifüjlerinden bir görünüş

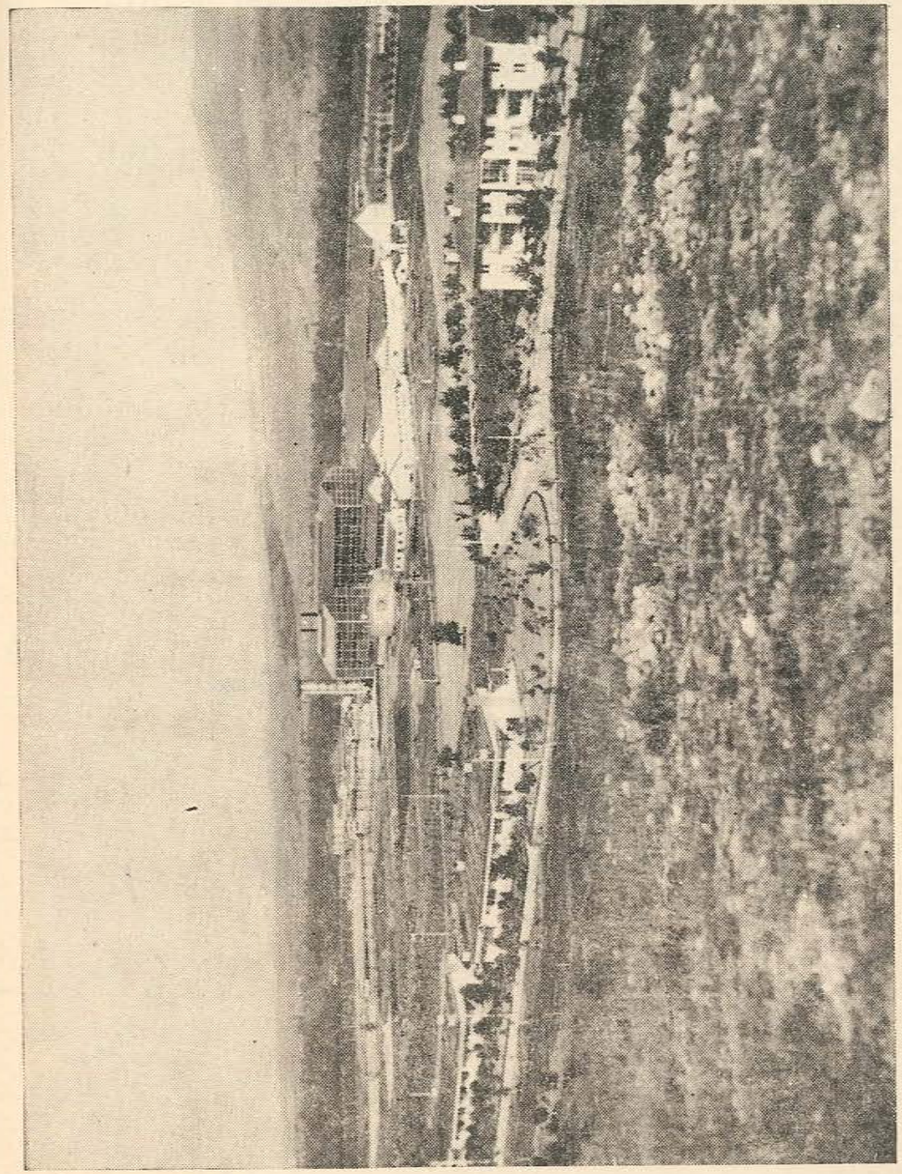
Şeker sanayiinin memleketimizin iktisaden kalkınmasına yardımı büyüktür. Şöyle ki, şeker sanayii tarımımızın gelişmesine, tekniğin ilerlemesine yardım ettiği gibi, nüfus yönünden de bir milyon kişi geçimini doğrudan doğruya bu vasıta ile sağlamaktadır. Yapılan hesaplara göre, 45 bin ton şeker üreten bir fabrika ortalama 300 bin ton şeker pancarı işleyerek millî gelirimizi en azından 215 milyon lira artırmaktadır. Buna göre, şeker sanayiimiz halen yılda 2,5 milyar lira civarında millî gelir artışı sağlamaktadır. Yurdumuzda halen nüfus başına 13,4 kg. şeker tüketilmektedir. Kalkınma hızı ve nüfus arttıkça bu miktar elbette artacaktır. Buna göre, zamanla yeni yeni şeker fabrikaları kurmak; birim araziye isabet eden pancar miktarını artıracak tarımla ilgili tedbirleri şimdiden planlamak durumundayız.

Aşağıda gösterilen çizelgenin incelenmesinden de anlaşılacağı üzere, son yıllarda şeker üretimi çok artmıştır. En önemli bir besin maddesi olan şekerin tüketim miktarı da artmıştır. Buna rağmen şeker ithali önlenmiş olduğu gibi, dış memleketlere şeker ihraç edecek seviyeye ulaşılmıştır. Böylece, milyonlarca liralık döviz kazanılmaktadır. (Şekil: 34 - 35 şeker fabrikalarımıza ait tesislerden ikisini göstermektedir.)

Yıllar	*Şeker üretimi ton*	*Şeker tüketimi ton*	*İthalât ton*	*İhracat ton*
1926	573	63 385	62 971	—
1936	65 886	72 215	20 933	—
1940	88 669	99 299	8 009	—
1944	89 802	75 045	1 147	—
1948	118 102	126 551	44 022	—
1952	163 214	179 056	—	—
1956	276 557	245 165	—	6 991
1960	643 498	297 868	—	195 192
1963	471 601	398 775	—	40 716
1964	731 328	440 000	—	—

İspirto (alkol) elde edilişi :

Şeker elde edilirken bir yan ürün olarak ele geçen melasın değerlendirilmesi de önemlidir. Melas doğrudan doğruya hayvan yemi olarak kullanıldığı gibi, fermantasyona uğratılmak suretiyle kendisinden ispirto da yapılmaktadır. Bunun için, biri Eskişehir, diğeri Turhal Şeker Fabrikasında kurulmuş iki alkol fabrikası vardır. Bu fabrikalarda melastan alkol yapılmaktadır. Memleketimizin alkol (ispirto) ihtiyacı özellikle son yıllarda çok artmış ve bunun sonucu olarak da Eskişehir ve Turhal ispirto fabrikalarımız ilk defa 1964 yılında normal kapasitelerinin üstüne çıkmıştır. Bu cümleden olmak üzere 1964 yılında her iki fabrikamızda, toplam 86 736 ton melas işlenmek suretiyle 25 milyon litre alkol, ayrıca Eskişehir fabrikasında 15 400 litre de füzel yağı elde edilmiştir.



(Şekil: 35)
Tesislerimin % 70'i memleketimizde yapılmış olan Kastamonu Şeker Fabrikasının genel görünüşü

PANCARDAN ŞEKER ELDE EDİLMESİNDEKİ DEĞİŞİMLER

1 — PANCAR

2 — ŞEKERLİ KÜSPE

3 — Şekersiz küspe
4 — Kuru küspe

5 — Ham şeker
6 — Kireçli ham şerbet
7 — Sature edilmiş (doyurulmuş) ham şerbet

8 — Çamur

9 — I inci saturasyon şerbeti
II nci saturasyon şerbeti
III üncü saturasyon şerbeti
10 — Sulu şerbet (Bx = 15°)
11 — Koyu şerbet (Bx = 55°)

Vakum kazanına

12 — I inci şeker lapası

Kristal şeker lapası

13 — Santrifüjden sonra
14 — I inci klere
15 — Kesme şeker lapası

20 — Beyaz ve yeşil şurup
21 — II nci şeker lapası

16 — Presten önce
17 — Presten sonra
18 — Kesme şeker, tane

19 — Kesme
Beyaz ve yeşil şurup
Liker

22 — Santrifüjden sonra
23 — II nci klere
24 — Kristal lapası

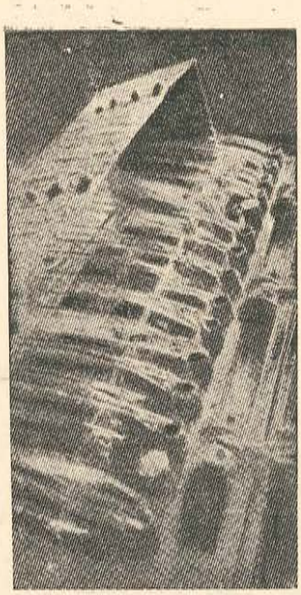
27 — II nci beyaz ve yeşil şurup
28 — III üncü şeker lapası

25 — Kristal şeker

26 — Beyaz yeşil şurup

29 — III üncü şeker santrifüjden sonra
30 — Rafinasyon şekeri
31 — Rafinasyon beyaz ve yeşil şurup

32 — Melas



(a)

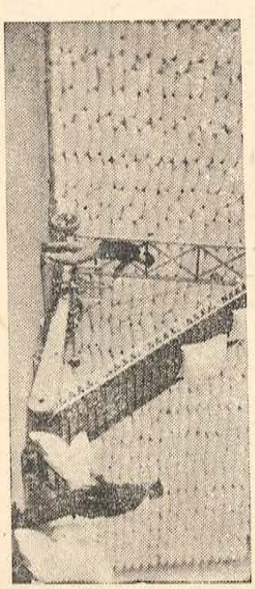
Şeker pancarları tren ya da diğer motorlu araçlarla fabrikalara teslim edilir. Fabrikada yıkanır, dilinir ve şurup haline getirilir.

(b)

Şuruptan, çeşitli işlemlerden sonra, elde edilen kesme şeker lapası, özel kalıplara dökülerek kesme şeker haline getirilir.

(c)

Elde edilen kristal veya toz şeker otomatik olarak torbalanır ya da paketlenir.



(d)

Torbalanan veya sandıklanan şekerler depo edilir.

(Şekil: 36 a, b, c, d)
Resimlerle şeker fabrikasyonu

7.6 Polisakkaritlerden Nişasta : $(C_6H_{10}O_5)_x$

Nişasta, genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_x$ olup, x molekül glikozun polisakkaritleşmesiyle meydana gelir. Molekülünün uzun zincirli olduğu kabul edilmekle beraber, henüz x sayısının kaç olduğu kesinlikle tayin edilememiştir. ($x = 30$ olduğu yaklaşık olarak bilinir). Nişasta tatsız, kokusuz, beyaz bir tozdur. Çok nem çeker (higroskopiktir), kuru nişasta ağırlığının % 18'i kadar havadan nem kapar. Bu nem, nişastanın 110°C ye kadar dikkatlice ısıtılmasıyle alınabilir. Nişasta, *amiloz* ve *amilopektin* denilen iki polisakkarit karışımından ibarettir. Bunlardan amiloz, suda kolay erir. Eriyik kolloidal özelliklere sahip olmakla beraber oldukça akıcıdır. Amilopektin ise ancak kaynar suda şişerek erir. Eriyik çok kıvamlıdır.

DENEY: Sıcak su ile hazırlanmış nişasta eriyiği, soğuduktan sonra deney tüpte birkaç damla tentürdiyotla muamele edilirse, mavi renge boyanır. Bu renk sadece soğukta sabittir. Karışım ısıtılırsa kaybolur. Soğuduğu zaman tekrar görünür.

Bu deney nişastanın ayıracı olarak kullanılır.

Elde edilişi:

Özellikle patates, fasulye, mısır ve hububatın esas maddesini teşkil eder. Diğer bitkilerin de kök, gövde, tohum andospermlerinde ve yeşil kısımlarında birikmiş olarak bulunur. Her bitkinin nişasta taneleri mikroskopta başka şekiller gösterir. Bundan dolayı fiziksel bakımdan birbirlerinden ayrılır (Şekil: 37).

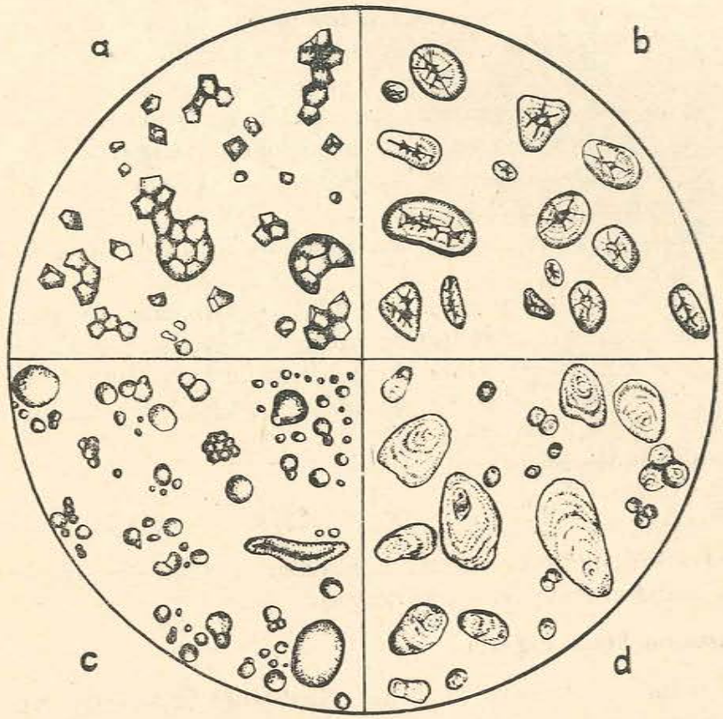
Bitki bünyesinde, karbonhidratların sentezinde anlatıldığı gibi, CO_2 ve H_2O dan güneş ışığının etkisi ile meydana gelen glikozun daha sonra (x) molekülü,

$$x(C_6H_{12}O_6) \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O$$

denklemine uygun olarak polimerleşerek, nişastayı yapar. Nişasta teknikte patates, buğday v.b. gibi nişastası bol olan bitkilerden elde edilir. Nişasta bu bitkilerden mekanik ve çürütme denilen iki usul ile çıkarılır.

1°. Mekanik usul:

Patates, buğday gibi nişastalı bitkiler su altında ezilerek bulamaç haline getirilir. Sonra basınç altında su ile ısıtılır. Bu takdirde nişasta hücreleri şişer. Aniden basınç kaldırılırsa, esasen şişmiş olan hücreler patlayarak nişasta dışarı çıkar. Ve zamanla dibe çöker. Üstte glütenli kısım kalır. Eleklerden geçirilmek suretiyle glütenden kurtarılan nişasta sıkılarak kurumaya bırakılır. Veya santrifüj aracından geçirilerek suyundan kurtarılır.



(Şekil: 37) [*]
Nişasta tanelerinin mikroskop altında görünüşleri
a - Pirinç, b - Fasulye, c - Buğday, d - Patates nişastası.

2°. Çürütme usulü:

Bu usulde de nişastalı maddeler su içinde, günlerce güneş ışığında bırakılır. Çürüme sonucu bitkilerin kabukları ve hücre zarları patlayarak nişasta suya geçer. Eleklerden süzülerek glütenden ayrılır. Bundan sonrası birinci usulde olduğu gibidir.

Bitkilerde özümleme:

Klorofil ve güneş enerjisinin katalitik etkileri altında, bitkilerin özellikle yeşil kısımlarının, havanın CO_2 sini tesbit etmeleri olayıdır. Sahife 117 de anlatıldığı gibi, bu olay sonucunda glikoz veya onun polimerleri olan, nişasta veya selüloz meydana gelir. Bir yandan da oksijen çıkar.

---

[*] Nebat Biolojisi (Dr. A. Heil - Bronn) den alınmıştır.

Özümleme olayının hayat yönünden önemi çok büyüktür. Hatta kısaca, hayat = özümleme olayıdır. Bu olayın önemi aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

a) Özümleme olayı sonunda karbonhidratlar yapılır. Karbonhidratlar insan ve hayvanların önemli besin maddelerindendir.

b) Karbonhidratlardan da, kömür, boya, ilâç gibi pek çok organik maddeler meydana gelir veya yapılır.

c) Özümleme olayı sonucunda solunum için lüzumlu olan oksijen verilir.

d) Özümleme sonucunda sadece ($C_6H_{10}O_5$) maddesinin sentezi için 674 K. kalorilik ısı enerjisine ihtiyaç vardır. Bu, güneş enerjisinden temin edilir. Böylece güneş enerjisinin küçük bir kısmı tesbit edilmiş olur. Yeryüzündeki enerji kaynakları bunlardır. Bu enerjiden vücut bile faydalanır [*].

Vücutta yakılan nişasta:

$$(C_6H_{10}O_5)n + n6O_2 \rightarrow n6CO_2 + n5H_2O + n674 \text{ kilo kalori}$$

denklemde görüldüğü gibi, teşekkülü için almış olduğu enerjiyi geri verir ki, bu da vücudun enerji ve ısı kaynağıdır.

Nişastanın besin değeri:

Çalışan bir vücut enerji kaybeder. Kaybettiği bu enerjiyi besinlerin yanması sonucu meydana gelen ısı enerjisi ile karşılar.

Bir gr. nişasta yandığı zaman 4,1 K. kalorilik ısı enerjisi meydana getirir. Ortalama olarak 70 kg. ağırlığında ve ağır işlerde çalışan bir kimsenin günde 5 000 K. kaloriye ihtiyacı vardır. Bu da ancak, 1219 gr. nişastanın vücuda alınması ile temin edilir. Çalışmayan bir kimse için bu miktar 500 gr. dır.

Nişasta dekstrini:

Nişastanın arpadaki diastas ve tükrükte bulunan pityalin gibi enzimlerin katalitik etkileri altında su alarak ayrışmasıyle elde edilir. Bu enzimler; nişastayı, molekülündeki x sayısı, nişastadakinden küçük olan, dekstrin denilen bir başka polisakkarite hidrolize ederler.

Aynı dekstrin, nişastanın 200°C civarında ısıtılması ile de elde edilir.

[*] Bitkiler tarafından gayet küçük ölçüde, tesbit edilen bu güneş enerjisi, yeryüzünün enerji kaynağı olduğuna göre, bu örnek alınarak, teknikte, daha büyük ölçüde güneş enerjisi tesbit edilebilir. Böyle bir durum, uygarlığın gelişmesine büyük bir katkı olur.

DENEY: Bir kapsül içerisinde nişasta 200°C civarında ısıtılırsa, sarımsı renkte bir toza dönüşür. Bu madde dekstrindir. Dekstrin molekülünde aldehit grubu bulunduğundan, fehling ve amonyaklı gümüş nitrat eriyiklerini indirger.

Dekstrin teknikte kola olarak, bazı seyrek dokunmuş kumaşları astarlamak ve cilâlamakta kullanılır.

7.7 Glikojen.

İnsan vücudunun yegâne yedek karbonhidratıdır. Glikoz moleküllerinin bir polimeridir. Depo edildiği yer karaciğerdir. Vücudun çalışmasına göre kana glikoz halinde azar azar sevkedilmek suretiyle sarfedilir.

Molekül ağırlığı yaklaşık olarak 6 milyondur. Glikoz moleküllerinin, oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmasıyle meydana gelmiştir. Vücuda alınan glikoz ihtiyaçtan fazla ise, ilerde kullanılmak üzere glikojene çevrilerek karaciğerde depo edilir.

Glikojen nişastaya çok benzer. Bundan dolayı kendisine *«hayvan nişastası»* da denir.

7.8 Selüloz: $(C_6H_{10}O_5)_n$

Bitkilerin hücre zarlarının yapıldığı esas maddedir. Bitkilerin gövde, kök gibi daha sert olan kısımlarında da lignin denilen bir madde ve reçineli diğer maddelerle karışmış olarak, bulunur. Saf selülozun analizinde, içerisinde % 0,1 - 0,5 arasında inorganik madde bulunduğu görülmüştür. Bu da, selüloz yakıldığı zaman geride kalan kül kısmından ibarettir.

Bileşimi:

$(C_6H_{10}O_5)n$ genel formülünden de anlaşıldığı gibi «n» molekül glikozun polisakkaritleşmesi sonucu meydana gelen moleküllerdir. Yalnız buradaki (n) sayısı nişastaya göre çok büyüktür (2 000 civarında). Tayin edilen molekül ağırlıkları 150 000 - 570 000 arasındadır. Moleküllerinin uzunluğu 6,5 ile 200 milimikron, genişliği de 0,01 ile 0,07 milimikron arasında değişir. Tabiatta pamuk, keten, kenevir lifleri ile mürver özü saf selülozdur. Odunda da ligninle karışmış vaziyette % 50 - 60 arasında selüloz vardır. Nişasta, bu maddelerden elde edilir. Özellikle kâğıt yapılmasında kullanılır.

Özellikleri:

DENEY: Oldukça saf selüloz sayılabilen bir parça süzgeç kâğıdı üzerine, iyot eriyiği dökülürse sarıya, çinko klorürlü iyot eriyiği ile menekşe renge boyanır. Bu deney selülozun ayıracı olarak kullanılır.

Lignin aranması:

Selüloz, çoğu zaman ligninle karışmış bir durumda bulunur. Bu karışımda lignini aramak için hidroklorik asitle asitlendirilmiş *floroglusin* eriyiği kullanılır. Lignin, bu ayıraçla kırmızı renk verir. Lignin için çok hassastır.

DENEY: Bildiğimiz gazete kâğıtları ligninli kâğıtlardır. Bir gazete parçası üzerine bir damla HCl'li floroglusin eriyiğinden dökülürse, kırmızı renk derhal meydana çıkar.

Selüloz hiç bir eritkende erimez. Sadece şuvaytzer *(schweitzer)* eriyiği denilen tetramin bakır hidroksit $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$ de erir. Bu eriyik, su ile muamele edilirse, selüloz tekrar çökelir. Selülozun molekülünde serbest aldehit grubu bulunmadığından fehling ve amonyaklı gümüş nitrat eriyiklerine etki etmez. Ancak, hidrolize uğradığı zaman serbest glikoz molekülleri meydana geldiğinden, bu takdirde etki eder. Yalnız selüloz, nişasta gibi kolayca hidrolize uğramaz. Kimyasal etkenlere karşı daha dayanıklıdır. Selüloz, glikoz moleküllerinin birbirlerine bağlanmasıyle meydana geldiğinden molekülünde serbest hidroksil grupları vardır.

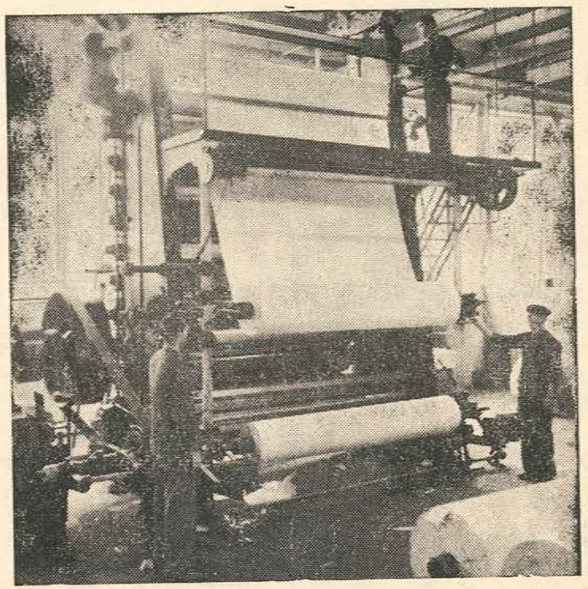
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

Yukarıdaki şekilde yazılan selüloz formülü, bu serbest hidroksil gruplarını göstermektedir. Selüloz bu serbest (OH) grupları vasıtasıyle organik ve inorganik asitlerle birçok önemli esterleri yaparlar.

Kâğıt ve kâğıt sanayii (endüstrisi):

Kâğıt; bileşim bakımından selülozdur. Selüloz lifciklerinin ince katmanlar haline getirilmesinden ibarettir. Yalnız, iyi ve dayanıklı kâğıdı meydana getiren örgü temel maddesi saf selülozdur. Lignin ihtiva etmez. Böyle kâğıtlar, saf selülozdan ibaret pamuk ve keten elyafından yapılır. Fakat, bugün kâğıdın büyük bir kısmı, odun selülozundan yapılmaktadır. Bu amaçla, başlangıç ürünü olan odun; lignin v.b. gibi kâğıdın iyi özelliklerini bozan maddeleri ihtiva ettiğinden, önce bunlardan ayrılmalıdır. Bunun için, odunlar kesildiği ormanda

tomruklar haline getirilerek fabrikaya nakledilir. Fabrikada kabuklarından ayrıldıktan sonra, basınç altında küçük küçük parçalara didilir. Sonra içerisi tuğla ile döşenmiş asit ve basınca dayanıklı kazanlar içerisinde 3 - 4 atmosferlik basınç altında, kalsiyum bisülfit $Ca(HSO_3)_2$ veya NaOH eriyiği ile yarım gün kadar ısıtılır. Bu takdirde, yabancı maddeler $Ca(HSO_3)_2$ ve NaOH da sıcakta eriyerek eriyiğe geçerler. Selüloz lifcikler halinde erimeden kalır. Buradan alınır. Henüz kirlidir. Kireç kaymağı bulamacı ile beyazlatılarak hamur haline getirilir. Bu hamur, hareketli yüzeyler üzerinde yavaş yavaş kurur (Şekil: 38). Nihayet nisbeten kurumuş olarak hollenderlere gelir. Birçok hollenderden geçtikten sonra, kâğıt halini alır. Kâğıtlar ekseriya dolgu maddesi olarak kaolin v.b. ile, daha sonra, mürekkebi emmemesi ve yüzeyine gereken parlaklığı verebilmek için reçine eriyikleri ile muamele edilir.



(Şekil: 38)
İzmit Kâğıt Fabrikasında; kâğıt kurutma ve bobin haline getirme kısmından bir görünüş.

Bu şekilde odun selülozundan elde edilen kâğıt, kenevir lifinden yapılan kâğıda göre daha az dayanıklıdır. Onun için çok iyi kâğıtlar eskimiş pamuklu, kenevirli paçavralardan yapılır. Adi gazete kâğıtları ise, odunun selülozunu ligninden ayırmadan yapılır. Bu gibi kâğıtlar güneşten etkilenir.

Yukarıda anlatıldığı gibi sülfit selülozu ile kâğıt yapan fabrikaların yan ürünü olan ve odunun % 50 sini teşkil eden ve içerisinde önemli maddeler bulunan eriyiklerden önceleri yararlanılmaz; nehirlere veya denizlere dökülürdü. Bugün ise bu eriyik değerlendirilir. Önce ısıtılarak içinde

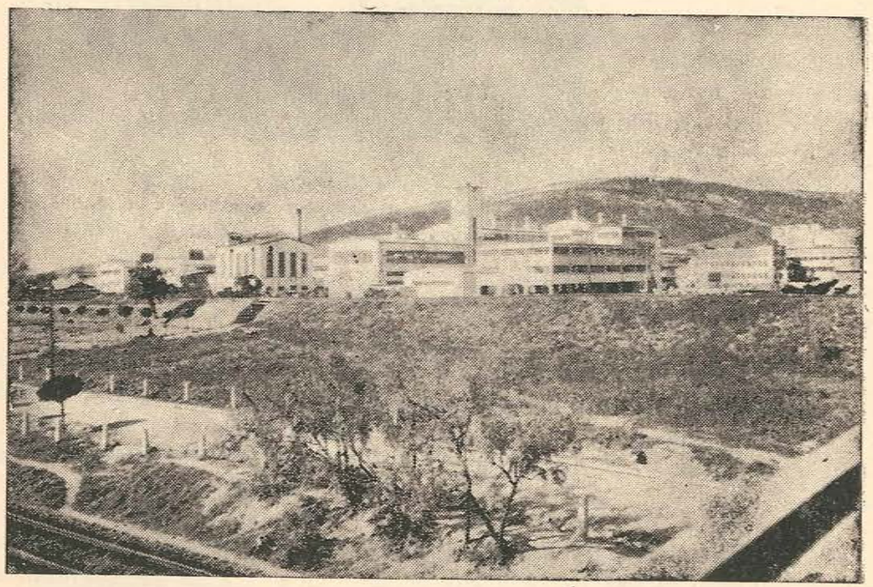
bulunan sülfitin, kükürt dioksiti çıkarıldıktan sonra; karışım fermentlerin yaşayabilmesi için nötürleştirilir. Ve ortam; fermentler yardımı ile fermantasyona bırakılır. Neticede sülfit ispirtosu denilen (C_2H_5OH) etil alkol elde edilir.

OKUMA PARÇASI

Kâğıtçılık ve Selüloz Sanayii Hakkında Bilgi

Memleketimizde ilk olarak kâğıt sanayii 1453'te Istanbul'un fethi ile başlar. O zamanlarda, şimdiki Kâğıthane köyü civarında, kâğıt hamuru hazırlayan bir kâğıt değirmeni işletiliyordu. Bu işletme İkinci Bayezit zamanına kadar devam etti. 1887 tarihine kadar bu ve buna benzer diğer küçük işletmeler çeşitli sebeplerden dolayı işletilemedi. Bu sıralarda İngilizlerle birlikte *Hamidiye Kâğıt Fabrikası* adıyle bir fabrika kuruldu. Bu kâğıt fabrikası da birtakım malî güçlükler yüzünden uzun süre çalıştırılamadı.

Cumhuriyet devrinde kâğıt sanayiine de büyük önem verilmiştir. 1936 yılında İzmit'te işletmeye açılan ilk kâğıt fabrikasıyle 1944, 1945 yıllarında yine İzmit'te işletmeye açılan, paçavra, saman ve odun selüloz fabrikaları, memleketimizdeki kâğıt sanayiinin temel kuruluşlarıdır (Şekil: 39).



(Şekil: 39)
İzmit Kâğıt ve Selüloz Fabrikasından genel görünüş

1936 yılında işletmeye açılan kâğıt fabrikasında biri yazı ve baskı kâğıdı, diğeri çeşitli karton ve mukavva yapan iki makine çalışmaktaydı. Bu fabrikanın 1948 yılındaki üretimi 17 597 ton iken fabrika zamanla çok genişletilmiştir. Bugün, çalışmakta olan 10 makine vardır. Bunun sonucu olarak üretim de hızla artmış olup, 1964 yılında 105 bin tonu aşmıştır. 105 527 ton olan üretimin; 26 255 tonu sargılık (ambalâj) kâğıdı, 28 858 tonu mukavva ile çeşitli karton, 570 tonu sigara kâğıdı, 480 tonu diğer çeşitli kâğıt ile 49 364 tonu yazı ve baskı (I., II., III. üncü hamur kâğıtlar, gazete kâğıdı, pelür v.b.) kâğıdıdır. İzmit'teki fabrikaların dışında biri Istanbul'da, diğeri İzmir'de kırpıntı kâğıttan yılda 10 bin ton yazı ve baskı kâğıdı yapan küçük çapta iki fabrika daha vardır. Halen üretilen kâğıt yurt ihtiyacının ancak üçte ikisini karşılayabilmektedir. Memleketimizde nüfus başına yılda 5 kg. civarında kâğıt tüketilmektedir. Avrupa ortalamasının 25 kg. olduğu ve ayrıca nüfusumuzun da artmakta bulunduğu dikkate alınırsa, üretimin yeter olmadığı, yeni yeni kâğıt fabrikalarının yapılması lüzumu ortaya çıkar. Nitekim, Çaycuma'da 50 bin ton kraft (çimento torbalarının da yapıldığı çeşitli ambalâj) kâğıdı ile 33 bin ton yarı kimyevî selüloz yapacak kapasitede bir kraft kâğıdı fabrikası ile yazı ve baskı kağıdı yapacak Giresun kağıt fabrikası, ayrıca, özellikle gazete kâğıdı yapacak Dalaman kağıt fabrikası da işletmeye açılmıştır.

Selüloz İşletmeleri

Paçavra selüloz fabrikası :

Sigara kâğıdı yapmakta kullanılan keten, kenevir liflerinden, selüloz yapmak için kurulmuştur. Yılda 400 - 1000 ton selüloz yapmaktadır.

Saman selülozu :

Saman ve saplardan beyazlatılmış selüloz yapmak için kurulmuştur. 3 000 ton selüloz yapabilecek kapasitededir.

Odun selülozu fabrikası :

Odundan selüloz yapmak için 1945'te işletmeye açılmıştır. Zamanla genişletilerek, halen yılda 35 bin ton selüloz yapabilecek kapasiteye çıkarılmıştır.

7.9 Selülozdan Elde Edilen Yapay Maddeler.

1. SELÜLOZ TRİNİTRAT (Trinitro selüloz)

Selülozun, dumanlı nitrik asitle aşağıdaki formülde görüldüğü gibi meydana getirdiği bir esterdir.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHONO_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(O-NO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

trinitro selüloz (selüloz trinitrat)

Önemli bir patlayıcı maddedir, *pamuk barutu* denir. Burada da suyu çekmek için derişik sülfürik asit kullanılır.

2. SELÜLOİT

Selüloz daha az derişik HNO_3 ile muamele edilirse :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2nHONO_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)(O-NO_2)_2]_n + 2nH_2O$$

selüloz dinitrat, (dinitro selüloz)

«OH» gruplarından yalnız, iki tanesi esterleşerek dinitro selüloz meydana gelir. Buna *kollodyum pamuğu* denir. Kollodyum pamuğunun, trinitro gliserin, trinitro toluen gibi patlayıcı maddelerle karışımı *dumansız barut*'tur. Dinitro selüloz, eter ve alkolde erir. Dinitro selüloz'un eter ya da alkoldeki eriyiğine, kollodyum; kollodyumun kâfur ile olan karışımına da *selüloit* denir. Selüloit filim yapmakta kullanılır. Fakat yapısında yine patlayıcı grup bulunduğundan tehlikelidir. Çünkü, kolaylıkla tutuşabilir.

3. MERSERİZE PAMUK

Selüloz ipliklerini elde etmek için; keten, kenevir ve hint kendiri gibi bitkiler suda ıslatılır. Bakterilerin de etkisiyle bozunarak yumuşarlar. Ve nihayet lifler birbirlerine yapışmış tutkal görünüşünde bir eriyik halini alır. Buradan lifleri ayırmak kolaydır. Pamuk, keten, kenevir ve hint kendiri lifleri saf selülozdur. Sanayide; pamuk ve keten liflerinden ceket, kenevir ve hint kendiri liflerinden de telis yapılır. Pamuk, soğukta % 20 lik NaOH eriyiği ile muamele edildiği zaman temizlenir ve gerilir. Bu liflere *merserize pamuk* denir. Merserize pamuk, ipek parlaklığında ve pamuktan % 35 oranında daha dayanıklıdır.

4. SELLON

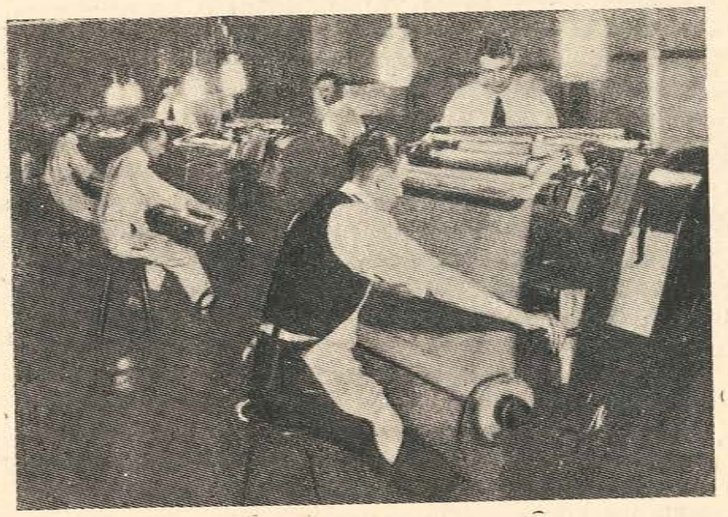
Selüloz, nitrik asitle olduğu gibi derişik asetik asitle de kıymetli bir ester yapar.

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nCH_3COOH \rightarrow [C_6H_7O_2(O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3)_3]_n + 3nH_2O$$

triasetil selüloz

formülü görülen bu ester (triasetil selüloz) dur. Birçok organik eritkenlerde erir. Ve plastik bir kütle halini alır. Bu kütleye *sellon* denir. Bugün selüloit yerine filim yapmakta kullanılır. Çünkü, tutuşma tehlikesi yoktur.

(Şekil: 40)
Özel fabrikalarda selüloit yapılması



(Şekil: 41)
Selüloitin filim haline getirilmesi

5. SELOFAN

Elde edilişine göre, renksiz veya şiddetle renkli, parlak yahut mat yüzeylidir. Renksiz saydam olanı, bir Fransız usulüne göre selüloz hidrattan ibaret kıvamlı bir sıvının, uygun yüzeylerden akıtılarak çökeltilmesiyle elde edilir. Özellikle ticarette şeker ambalâj kâğıdı olarak kullanılır.

6. NİTROLÂK

Dinitro selülozun; amil asetat, metanol, aseton, bütanol gibi eritkenlerdeki eriyiğidir. 1922 yılına kadar otomobiller, yavaş bir yükseltgenme ile kuruyan yağları ihtiva eden, vernik ve emayeler ile boyanıyordu. Bu şekilde boyanmış bir otomobil en aşağı üç haftada kuruyabiliyordu.

Kolayca buharlaşabilen eritkenler içindeki, nitrolâk ile boyanan otomobillerin kuruma süresi bugün için birkaç saattir. Nitrolâk için kullanılan ilk eritken amil asetattır. Bundan sonra diğer birçok ester, alkol ve kolay uçucu hidrokarbonlar da eritken olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında en çok kullanılan eritken bütanoldür. Geniş ölçüde bütanol, buğdayın fermantasyonu ile elde edilir.

7. YAPAY (SUNÎ) İPEK

İpek denildiği zaman hatıra, parlak görünüşlü, kaygan, yumuşak ve sünek bir madde gelir. İpeğin bu özelliği kendi proteinli olan kimyasal yapısına bağlı değildir. Yukarıda anlatılan özellikleri gösteren her madde doğal ipek yerine geçebilir. Bu fikir kimyacıları, bu özelliklerde bir madde yapabilmek için çalışmaya sevketti. İpek, mikroskop altında incelenirse ince, saydam lifcikler halinde görülür. Kimyacılar, bu lifciklerin benzerini yapmak amacı ile her türlü kıvamlı selüloz eriyiklerini ince delikli merdanelerden geçirdiler. Merdaneler içerisinde, selüloz dondurularak lifcikler haline getirildi. Bu konuda ilk çalışmaları yapan 1884'te *Şardone (Chardonnet)* olmuştur. İlk defa yapay ipeği yaparak, yapay ipek sanayiini kurmuştur. Bugün ipek, yapay olarak çeşitli yollardan yapılmaktadır. Sıra ile inceleyelim :

1°. Selüloznitrat ipeği:

Dinitro selülozdan ibaret olan kollodyum pamuğunun, eter - alkoldeki kıvamlı eriyiği, basınç altında ince deliklerden geçirilir. Bu durumda bir süre açıkta bırakılırsa, eritkenler uçar, dinitro selüloz katı iplikcikler haline gelir. Fakat bunlardan kumaş yapılmaz. Yapılsa bile tehlikelidir. Çünkü, yapısında bulunan nitro gruplarından dolayı kolaylıkla tutuşabilir. Bunun önüne geçmek için, nitro gruplarından kurtarmak gerekir. Bu maksatla Na_2S eriyiği ile muamele edilerek denitro [*] edildikten sonra, ılık suyla yıkanarak kurutulur. Sonra, iplik haline getirmek için bükülür. Tabiî bu işlemlerin hepsi özel makinelerle yapılır.

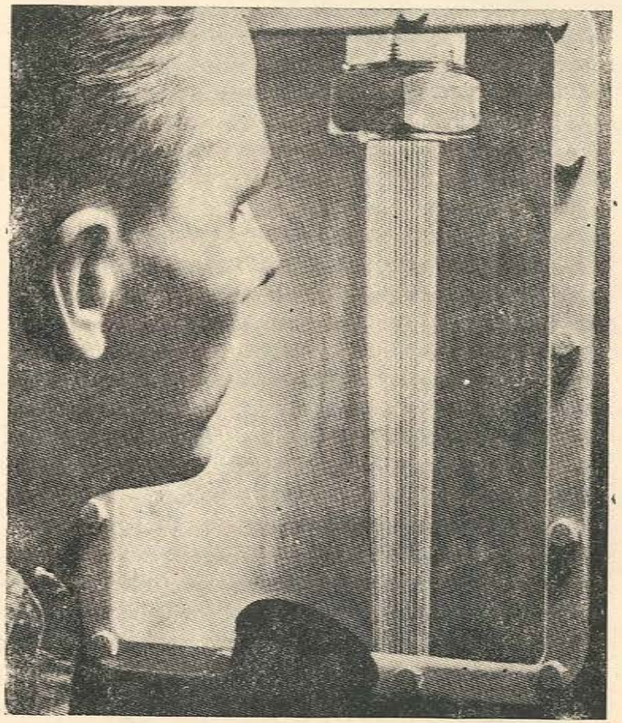
[*] Denitro etmek : Nitro gruplarının bozulması, parçalanması işlemi.

2°. Selüloz asetat ipeği:

Triasetil selüloz eriyiği yukarıda anlatılan şekilde yine ince deliklerden geçirilip, bu arada eritkeni uçurulursa, lifcikler haline geçer. Bu lifciklerden yapılan ipeğe asetat ipeği denir. Son derece parlak ve dayanıklıdır.

3°. Bakır ipeği:

Yukarıda anlatılan usullerde, selülozun bileşikleri eriyik haline getirilmişti. Bu usulde ise sadece selüloz, tetramin bakır hidroksit (schweitzer) eriyiğinde eritilir. Elde edilen kıvamlı eriyik, asitli bir ortamda ince deliklerden püskürtülür. Asitin etkisi ile bu deliklerde serbest hale geçen selüloz lifcikler haline gelir. Buradan elde edilen ipeğe (schweitzer) eriyiğindeki bakıra izafeten bakır ipeği denir.



(Şekil: 42)
Bir ipek cinsinin veya plastik bir maddenin, merdanelerden geçirilip hava akımı ile kurutularak iplikler haline getirilmesi.

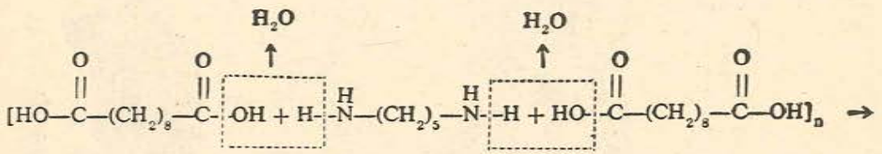
4°. Viskos ipeği:

DENEY : Laboratuvarda bir miktar pamuk veya süzgeç kâğıdı % 20 - 25 lik NaOH eriyiği ile ıslatılarak uzun süre kendi haline bırakılır. (İki, üç gün). Selüloz gevşer. Hamur görünüşünü almaya başlar. Bu durumda iken karışım, karbon sülfür ile muamele edilirse, neticede kıvamlı zamk gibi bir madde elde edilir. Buna Latince zamk anlamına gelmek üzere Viskos denir. Viskos eriyiği de asitli ortamda ince deliklerden geçirilirse yine selüloz açığa çıkarak deliklerde lifcikler halini alır (Şek. 42).

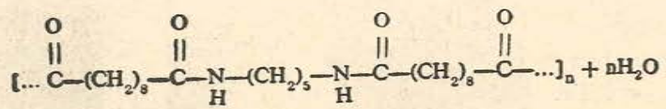
Bu lifciklerden yapılan ipeğe *viskos ipeği* denir. Yapma ipek endüstrisinde baş rolü almaktadır.

7.10 Naylon (Nylon).

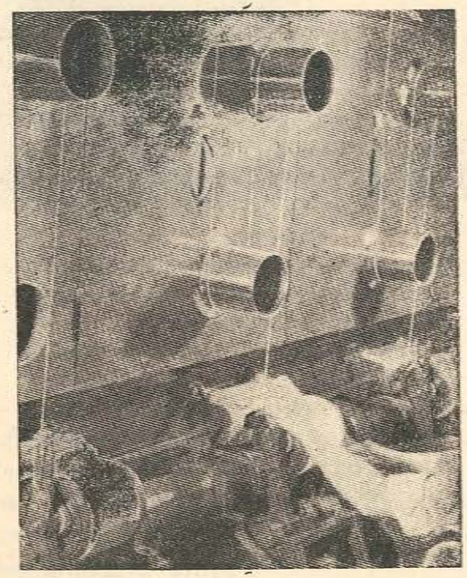
Bileşim bakımından doğal ipeğe benzer. Onun için doğal ipeğin birçok üstün özelliklerini gösterir. Naylon serisi plastikler genel olarak yüksek moleküllü diaminler ile yine yüksek moleküllü diasitlerin aralarından bir molekül su ayrılarak birleşmeleriyle (amitleşme, sayfa: 151) teşekkül eder.



sebazin asit kadaverin



naylon



(Şekil: 43)
Merdanelerden geçirilen naylon ipliklerinin bobinlere sarılması

Ele geçen ham ürün, eritilir ve azot atmosferi içerisinde basınçla ince deliklerden geçirilir. Bu takdirde naylon katı iplikcikler halini alır. Bunlardan çorap, kumaş gibi mensucat eşyası yapılır (Şekil: 43). Ham naylon eritilerek daha kalın deliklerden geçirilirse, daha kalın ve sert iplikler meydana gelir. Bunlardan da yağlıboya fırçası, diş fırçası kılları v.b. yapılır. Naylonun diğer yapay ipliklere olan üstünlüğü, son derece dayanıklı olmasıdır.

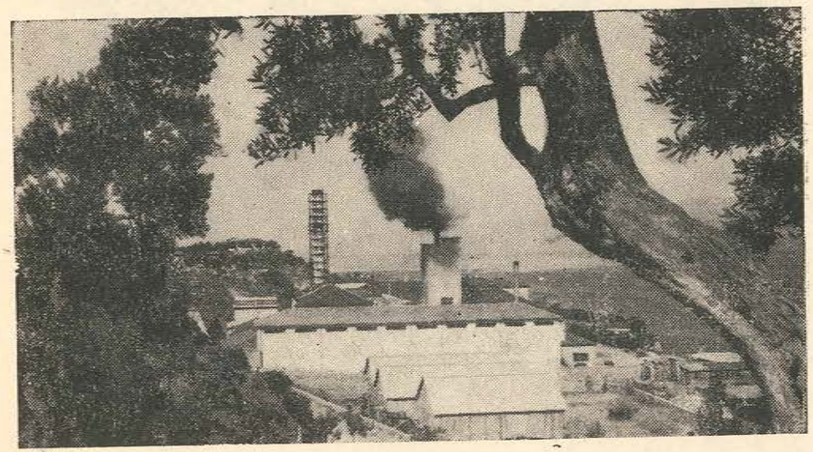
OKUMA PARÇASI

Gemlik Yapay (Suni) İpek Fabrikası

Fabrika 1938 yılında işletmeye açılmış ve zamanla tesisleri genişletilerek, bugün 24 saatte iki ton yapay ipek, ayrıca 1,5 ton viskos ve 500 kilo sellon (saydam ambalâj kâğıdı) yapacak duruma getirilmiştir. Bundan başka fabrikada yılda 500 ton saf karbon sülfür de elde edilir. Fabrika viskos usulü uygulamaktadır.

Viskos usulü ile yapay ipek elde edilişi:

1·. *Viskosun hazırlanması:* Viskos ipeğinin hammaddesi odun selülozu veya pamuk lifleridir. Her fabrika, bu iki maddeden birini seçer ve tesislerini buna göre yapar. Gemlik fabrikamız odun selülozu ile çalışır, tesisleri de buna göre kurulmuştur.



(Şekil: 44)
Gemlik Yapay İpek Fabrikasının genel görünüşü

Fabrika kendisine lâzım olan odun selülozunu İsveç'ten ve Kanada'dan getirtmektedir. Fabrikaya gelen selüloz levhaları üç gün kadar sıcaklığı ve nemi belli bir odada kurutulur (Şekil: 45). Bundan sonra % 4 - 5 nemli 100 - 150 şer kiloluk % 17 - 18 lik sodyum hidroksit eriyiği ile şişmiş ve preslenmiş levhalar halinde, ditme makinelerinde dönen bıçaklar arasında iki saat süreyle devamlı olarak didilir. Didilmiş olan alkali selüloz; saçtan yapılmış özel kaplara konarak birkaç gün belli sıcaklıkta bekletilir. Bu süre içinde alkali selülozun meydana gelişi istenilen kademeye kadar ilerler. Olgunlaşan alkali selüloz, kükürtleme makinelerine gönderilir. Bu makineler içerisine alınır ve makinelerin kapakları sıkıca kapatılarak vakum altında 100 kilo selüloz için 33 kilo hesabıyle karbon sülfür katılır. Ve belli bir sıcaklıkta devamlı olarak 2,5 saat

çalıştırılır. Bu işlemde, beyaz olan alkali selüloz yavaş yavaş turuncu bir renk alır. İstenen renk elde edilince kükürtleme tamamlanmış olur. Kükürtleme sırasındaki renk değişmesi her ne kadar *selüloz kısantojenat*'ın meydana gelmiş olduğunu bildirirse de, hakikatte onun rengi değildir. Çünkü, selüloz kısantojenat sarı renktedir. Koyu turuncu renk kükürtleme sırasında yan ürün olarak meydana gelen tiyokarbinatların rengidir. Selüloz kısantojenat, hafif alkali eriyiklerinde eriyen bir bileşiktir. Bunun için selüloz kısantojenat, içinde yeter miktarda % 4 lük sodyum hidroksit eritilmiş ham viskos olgunlaştırma katına alınır. Burada birkaç defa süzgeçlerden süzülerek temizlenir. İçindeki hava kabarcıklarından kurtarmak için de 10 - 12 saat kadar vakum altında tutulur. Süzülmüş ve vakumlanmış olan viskos, istenilen arılığı ve akıcılığı (viskoziteyi) kazan-

(Şekil: 45)
Selüloz yapraklarının kurutulması ve kondisyonlanması

mıştır. Bu hale gelmiş olan viskos, gayet ince delikli (0,6 - 0,8 mm. çaplı) ve platin alaşımından yapılmış memelerden asitli bir banyo içerisine püskürtülür. Her meme üzerinde birçok delikler vardır. Asitli banyo içerisine viskos püskürtüldüğü zaman, kısanto jenat ayrışır ve selüloz iplikler haline gelir. Bu sırada karbon sülfür açığa çıkar. Selüloz iplikleri makinenin üzerinde dönen bir sıra alüminyum makaralar üzerine sarılır. Makaralara sarılan iplik belli miktarı bulunca, makaralar makineden alınır. Bunlar; asit, tuz ve serbest kükürtten temizlenmek üzere bir sıra banyolardan geçirilir. Makaralar şöyle yıkanır; önce özel teknelere alınır.

Tekne terbiye sıvısı ile doldurulur ve geliş musluğu gerektiği kadar açık bırakılır. Bundan sonra vakum yapılarak makaraların dıştan içe doğru yıkanması sağlanır.

Terbiye sırası şöyledir:

a) Asit ve tuzlardan temizlemek için su ile yıkama,

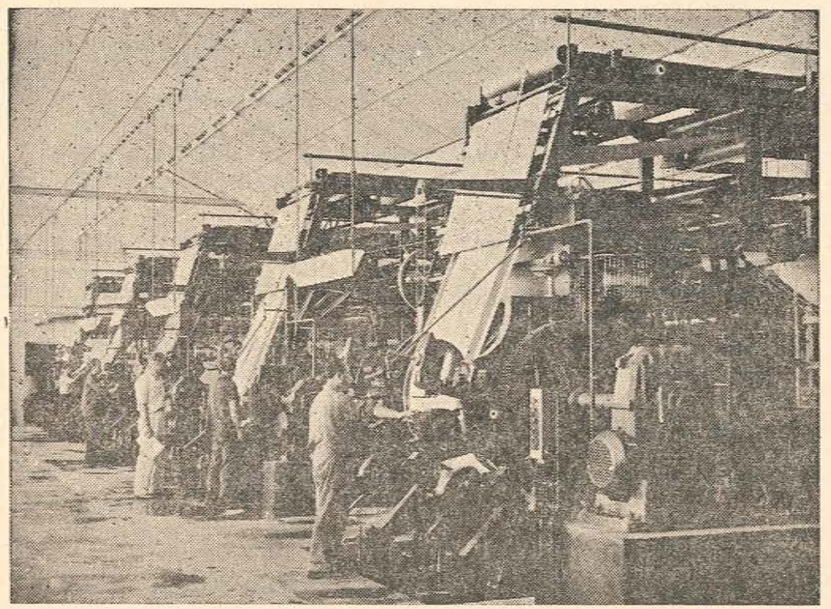
b) Serbest haldeki kükürtten temizlemek için amonyum sulfat ve tekrar su ile yıkamaktır.

Yıkama işlemlerinden sonra, makaralar özel arabalara konarak kurutma fırınlarında kurutulur.

En sonra iplikler istenilen şekilde bükülür. Sonra, koni veya silindir şeklindeki makaralar çile veya çörek haline getirilerek ayırma dairesine gönderilir. Ayırma dairesinde uzman işçiler makara veya çileler üzerindeki yapım hatalarını göz önünde tutarak, kalitelerine göre ayırırlar. En son olarak tartıları yapılır, sandıklanarak piyasaya çıkarılır.

İplik ve Dokuma Fabrikalarımız

Ereğli Dokuma Fabrikası: Memleketimizin en ince bez dokuyan fabrikasıdır. Hepimizin bildiği aile hasseleri, renkli patisler, poplinler ve lüks setenler v.b. hepsi bu fabrikada dokunur. Yıllık verimi 6 milyon metre civarındadır.



(Şekil: 46)
Sümerbank İzmir İplik Dokuma ve Basma Fabrikası, basma kısmından bir görünüş

Kayseri Dokuma ve İplik Fabrikası: Dokuma fabrikalarımızın en büyüğüdür. Köylümüzün giydiği diril, diyagonal, kazalina, hasse ve renkli patis gibi bez çeşitlerini dokur. Fabrikanın yıllık verimi 50 milyon metre civarındadır.

Malatya Dokuma Fabrikası: Yakın Doğunun jakarlı dokuma yapan yegâne fabrikasıdır. Döşemelik goblen, sofra örtülükleri, derme jakar v.b. gibi çeşitleri dokur. Fabrikanın yıllık verimi 10 milyon metre civarındadır.

Bakırköy Dokuma Fabrikası: Renkli pazen, hasse, çadır bezi, tulumluk bezler gibi çeşitler dokunur. Yıllık verimi 12-13 milyon metre arasındadır.

Merinos Kumaş Fabrikası: Yılda 400 000 metre yünlü elbiselik kumaş dokumakta ve bu verim günden güne artmaktadır. Fabrika genişletilmektedir. Genişletme işi tamamlandıktan sonra, yılda iki milyon metre kumaş dokuyabilecektir. Güzel, sağlam, zarif kumaşlar dokuyan bu fabrikamızın malları pek çok yabancı mallarından üstün tutulmaktadır.

Memleketimizde bundan başka Hereke, Defterdar v.b. gibi önemli kumaş fabrikalarımız daha vardır. Bu alanda son yıllarda büyük bir gelişme olup, çeşitli şehirlerimizde yeni yeni çok modern birçok fabrika işletmeye açılmaktadır.

Gelişmenin bir sonucu olarak, her türlü dokumalar dışarıya satılarak döviz geliri sağlanmaktadır.

BÖLÜM : 7

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — Karbonhidratın tanımını yapınız.
2 — Hayvansal varlıklar tarafından solunumda, havadan daima oksijen alınıp, içerisinde hayatın devamı imkânsız olan CO_2 gazı verildiğine göre, bu hal hayatın devamı bakımından ilerisi için bir tehlike teşkil etmez mi?
3 — Evirtik şeker neye derler, nasıl elde edilir, nerelerde bulunur?
4 — Üzerinde etiket bulunmayan iki deney tüpten birincisinde sakkaroz, ikincisinde glikoz eriyiği vardır. Bunlardan hangisinin glikoz, hangisinin sakkaroz olduğunu kimyasal yoldan nasıl anlayabilirsiniz?
5 — Nişastanın ayıracı nedir? Laboratuvarda buğday unu içerisinde nişasta arayınız.
6 — Glikojenin vücuttaki ödevi nedir?
7 — Selülozun önemli bileşiklerini formülleri ile yazınız. Ve nerelerde, ne gibi işlerde kullanıldığını söyleyiniz.
8 — Nişasta ile selüloz arasında yapı bakımından ne gibi farklar vardır?
9 — Selülozun ayıracı nedir? Laboratuvarda kullandığınız süzgeç kâğıdında bu ayıraçla selüloz arayınız.
10 — Bugün filimcilikte dinitro selüloz yerine, triasetil selüloz kullanılır, sebebini açıklayınız.
11 — Glikoz optikce aktiftir. Niçin?

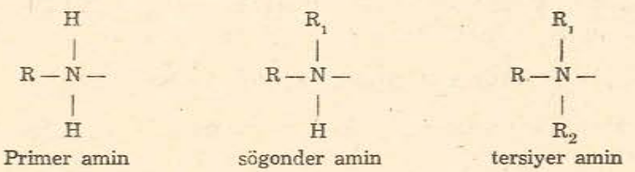
PROBLEMLER:

12 — Sakkaroz (a) yandığı zaman, (b) hidroklorik asitle hidrolize uğratıldığı zaman ne olur? Tepkimelerin denklemlerini yazınız.
13 — X = 32 alındığı takdirde nişastanın molekül-gramını hesaplayınız?
Cevap: 5184 a.k.b.
14 — ½ mol-gram levüloz yakıldığı zaman N.Ş.A. kaç gram karbon dioksit elde edilir?
Cevap: 132 gr.

BÖLÜM 8 — AMİNLER, AMİTLER, AMİNO-ASİTLER VE PROTEİNLER

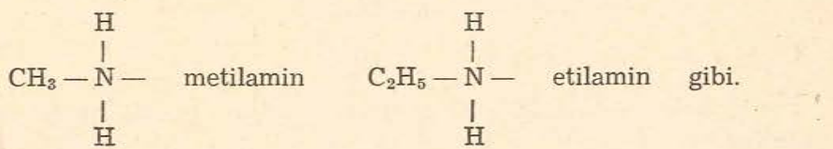
8.1 Aminler.

Alkillendirilmiş amonyaktır. Yani amonyağın hidrojenleri yerine alkil gruplarının geçmesiyle türeyen bileşiklerdir. Üç sınıfa ayrılırlar. Amonyağın hidrojenlerinden biri yerine bir alkil grubunun geçmesiyle türeyen aminlere birincil (primer), iki alkil geçmesiyle türeyen aminlere ikincil (sögonder), üç alkil girmesiyle türeyen aminlere de üçüncül (tersiyer) aminler denir.



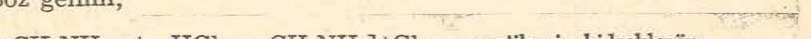
8.2 Adlandırılmaları.

Cenevre adlandırma sistemine göre amin molekülünde bulunan alkilin adı söylenir. Sonra amin kelimesi getirilir. Örneğin:



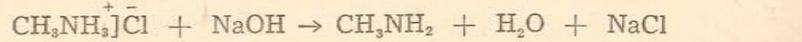
8.3 Özellikleri.

Esasen amonyak, baz özelliklerini gösterdiğinden; bunlardan türeyen aminler de aynı şekilde baz özelliklerini gösterir. Asitlerle tuzlarını yaparlar. Söz gelimi;



gibi.

Bu tuzlar, katı maddelerdir. Suda erirler. Hidroksit eriyikleri ile muamelede, aşağıdaki denklem gereğince amin tekrar serbest hale geçer.



8.4 Elde Edilişleri.

Genel olarak amonyağın alkil iyodürlerle muamelesiyle elde edilir.

$$NH_3 + RI \rightarrow RNH_2 + HI$$ olur.

Fakat, alkillenme olayı istenilen kademede kesilemez. Yani, icabında her üç amin de aynı zamanda teşekkül eder. Bu bakımdan her aminin kendine has bir elde ediliş şekli vardır.

8.5 Aminlere Örnek.

METİLAMİN

CH_3NH_2

Aminlerin en basiti metilamindir. Gaz halindedir. —6°C de sıvılaşır. Suda çok erir (1 hacım suda 25°C de 1150 hacım). Eriyiği kalevi (baz) tepkimesi gösterir. Çünkü: Su ile,

$$CH_3NH_2 + HOH \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$$

dengesine girer. Ve bir dereceye kadar ortama serbest (OH) iyonları verir.

8.6 Amitler.

Amonyağın, organik asitlerle yapmış olduğu bileşiklerdir.

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}}$$

formülünde de görüldüğü gibi, acillenmiş amonyak şeklinde de tanımlanabilir.

8.7 Elde Edilişleri.

Örneğin, asetamiti elde etmek isteyelim. Bunun için sirke asiti ile amonyak karıştırılır ve ısıtılır. Önce amonyum asetat meydana gelir. Daha sonra amonyum asetat, sıcaklığın yükselmesiyle asetamit ve H_2O ya ayrışır. Reaksiyonun toplu denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{CH_3-C}}}=O + \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{-N}}}-H \rightleftarrows \underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{CH_3-C}}}=O + H_2O$$

asetamit

Tepkime iki yönlüdür. Asetamit verimini artırmak için ortamdaki amonyağın ziyan olmaması, tamamen amonyum asetat halinde tutulabilmesi için, sirke asitinin biraz fazlası alınmalıdır.

Ayrıca, ortamdaki suyu çekip almak gerekir. Aksi halde, teşekkül eden amite, su tekrar etki ederek ayrıştırır. Amitlerin daha kolay elde edilebilmeleri için, daha kuvvetli acillendirme vasıtası olan asit klorürleri ve asit anhidritleri, amonyak ile muamele edilirler.

8.8 Adlandırılmaları.

Amitler, hangi asitten türemişler ise, o asidin adının sonundaki *ik* veya *oik* eki kaldırılarak yerine, *amit* kelimesi getirilmek suretiyle adlandırılırlar. Örneğin :

$\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{CH_3-C}}}=O$ asetamit $\qquad \underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{C_{17}H_{35}-C}}}=O$ stearamit gibi.

8.9 Özellikleri.

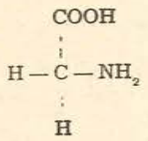
Amitlerde, amonyağın bir hidrojeni yerine asitleştirici acil grubu gelmiş olduğundan, amonyağın anhidrobaz özelliği kalmaz. Bu sebepten amitler, nötür tepkime gösterirler. Asitlerin katalitik etkileri altında HOH ile hidrolize uğrayarak, kendisini meydana getiren asit ve NH_3'e ayrılırlar. Bu hidroliz işi hidroksit eriyikleriyle de yapılır. Bu takdirde denklemde görüldüğü gibi :

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{R-C}}}=O + NaOH \rightarrow \underset{\displaystyle O]^-\ Na^+}{\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{R-C}}}=O + NH_3$$

asit yerine, asitin tuzu meydana gelir.

8.10 Amino Asitler.

Molekülünde hem asitik olan *karboksil* grubu, hem de bazik olan *amino* grubu bulunan bileşiklerdir. Yani, organik asitlerde, karboksil grubuna bağlı bulunan alkilin hidrojenleri yerine, amino gruplarının geçmesiyle türerler. En basiti :

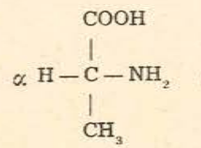


glikokol

Aminoasetik asittir. Glikokol veya glisin (glycin) diye bilinir.

8.11 Adlandırılmaları.

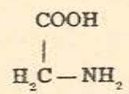
Cenevre sistemine göre önce amino grubunun karboksile olan uzaklığı (α), (β), (γ) harfleri ile gösterilir. Sonra amino eki, daha sonra da asitin adı söylenir.



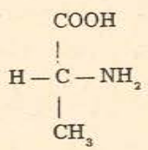
α amino propanoik asit (alenin) gibi.

8.12 Elde Edilişleri.

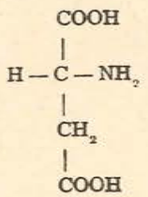
Tabiî olarak proteinlerin yapısında bulunur. Ve bunların hidrolizi ile elde edilirler. Genellikle proteinlerden elde edilen amino asitler, (α) amino asitleridir. Bunlar arasında en önemlileri :



amino etanoik asit (glikokol)



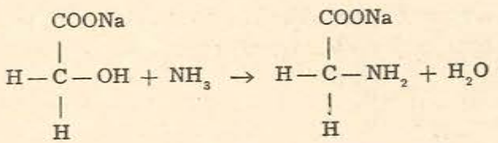
α amino propanoik asit (alenin)



amino süksinik asit (asparagin asit)

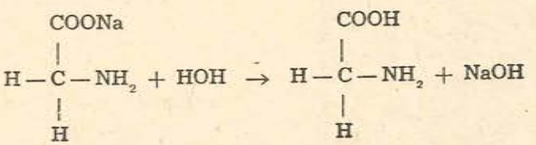
8.13 Laboratuvarda Elde Ediliş Şekilleri.

α amino asitleri laboratuvarda; α oksiasitlerin «Na» veya «K» tuzlarının, NH_3 ile muamelesiyle elde edilirler. Buna göre, özel olarak glikolün elde edilişini gösterelim. Önce, α oksi sodyum asetat, amonyak ile tepkimeye sokulur.



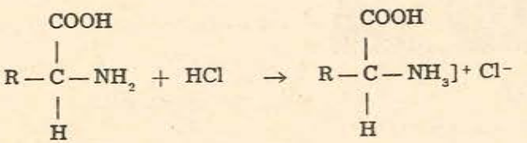
α amino sodyum asetat olur.

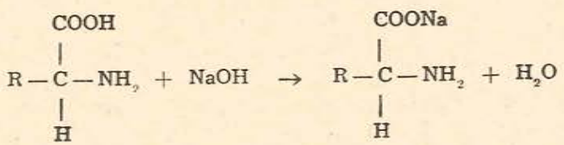
Sonra, meydana gelen, α amino sodyum asetatın hidroliziyle de söz konusu amino asit elde edilir.



8.14 Özellikleri.

Hepsi kristal, renksiz ve kokusuz, ergime noktaları oldukça yüksek maddelerdir. Moleküllerinde hem asitik hem de bazik grup bulunduğundan *anfoter (amphoter)* özellik gösterirler. Yani, asitlere karşı baz, bazlara karşı asit ödevini görerek, aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi tuzlarını yaparlar.





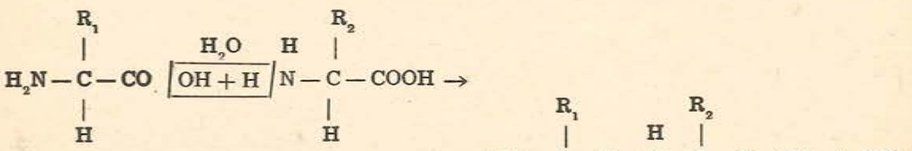
gibi.

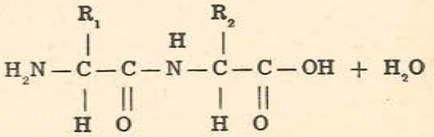
8.15 Proteinler.

Bitkisel âlemin esasını karbonhidratlar teşkil ettiği gibi, hayvansal âlemin esasını da proteinler teşkil eder.

Proteinler, amino asitlerin amitleşmesiyle meydana gelirler. Buradaki amitleşmeye özel olarak *peptitleşme* denir. Proteinlerin yapısını ilk önce

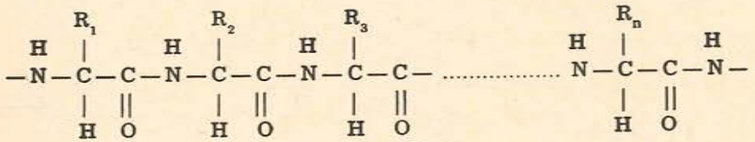
inceleyerek aydınlatan bilgin, Alman *Emil Fischer*'dir (Şekil: 47). İki amino asit molekülü şu şekilde peptitleşir :





(Şekil: 47)
Emil Fischer - proteinlerin yapısını aydınlatan bilgin

formülünde görüldüğü gibi, amino asit moleküllerinden birisinin karboksil (OH)'ı ile ikincisinin amino grubundaki hidrojenlerinden biri, su halinde ayrılarak, moleküller birbirine bağlanır. Meydana gelen maddeye (di-peptit) denir. Tabiî, proteinler, (n) molekül amino asitin peptitleşmesiyle meydana gelir. Yani bir polipeptittirler. Aşağıdaki formül bir polipeptit, yani protein molekülünü göstermektedir.



protein molekülü

Bahsedilen (n) rakamı 300 - 1 000 arasında değişir. Buna göre protein molekülleri de çok büyüktür. Örneğin, doğal proteinlerin molekül tartıları 17 000 - 42 000 000 arasındadır. Bu cümleden olmak üzere, albüminin molekül tartısı, 34 000; hemoglobinin 66 000; kazeinin 200 000 dir. Fakat

proteinlerin, çok büyük molekül tartılarına rağmen, bünyelerindeki element sayısı birkaç taneyi geçmez. (C, O, N, H, S, P...)

Proteinli maddeler bir miktar asit eriyiğiyle kaynatılırsa, hidrolize uğrayarak amino asitlerine parçalanır. Ele geçen amino asitlerle, aynı proteini laboratuvarda tekrar yapmaya imkân yoktur. Çünkü, proteinlerde atomlarının uzaydaki diziliş imkânları sonsuzdur. Aynı durumu vermek de elimizde değildir. Esasen birçok bilgin, hayatın sayısız değişikliğini, proteinlerin bu sonsuz diziliş olanaklarında bulmaktadır.

8.16 Özellikleri.

Proteinler; yağlar gibi yandıkları zaman gram başına vücuda 4,1 K. kalori ısı verirler. Fakat, bu yan ödevleridir. Asıl, hayvansal âlemin hücre yapısında kullanılırlar. Yani, organların yapı taşlarıdır. Dışarıdan alınan proteinli madde doğrudan doğruya işe yaramaz. Çünkü, her canlının kendine has proteinli maddesi vardır. Bu bakımdan, alınan proteinli madde önce, mide salgısından olan *pepsin*'in etkisi ile molekülünden daha küçük *pepton* denilen parçalara ayrılır. Mideden çıktıktan sonra, pankreastan gelen *tripsin*'in etkisine uğrar. Ve nihayet bağırsak salgısı olan *eripsin*'in etkisi ile amino asitlerine kadar parçalanır. Sindirilen bu amino asitler, vücudun kendine has proteinini yapmakta kullanılır. Eğer alınan proteinli maddede vücuda lâzım olan amino asitler yoksa, bunlar vücut tarafından yakılarak sadece verdikleri ısı enerjisinden yararlanılır. Bu bakımdan dışarıdan alınan proteinli maddeler içinde, vücuda yarayabilecek, yani vücudun proteinini yapabilecek amino asitlerin bulunmasına dikkat etmek gereklidir. Amino asitler, suda erimezler. Molekülleri kolloidal büyüklük sınıfında olduğundan, eriyikleri daima kolloidal eriyik görünüşündedir.

BÖLÜM : 8

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — Aminlerle, amitler arasında özellik bakımından ne gibi farklar vardır?

2 — Amit elde edilirken meydana gelen suyu ortamdan uzaklaştırmak gerekir. Niçin?

3 — Cenevre adlandırma sistemine göre adları :

β *amino propanoik asit,* α *amino bütanoik asit,* olan; amino asitlerin açık formüllerini yazınız.

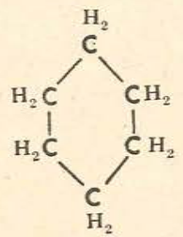
4 — Vücut için proteinlerin önemi nedir? Proteinli besinleri alırken neye dikkat etmelidir?

5 — Aynı amino asitlerden yapılmış bir *dipeptit* ile *polipeptit* arasında yapı bakımından ne fark vardır?

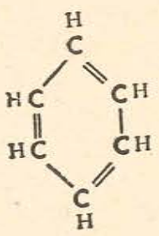
BÖLÜM 9 AROMATİK KARBON BİLEŞİKLERİ

9.1 Aromatik Hidrokarbonlar.

Grafit şebekesinden türeyen, C ve H ihtiva eden bileşiklerdir. Aromatik hidrokarbonları, alifatik hidrokarbonlardan ayıran cihet, bunların halkalı yapıya sahip olmasıdır. Fakat, her halkalı yapıya sahip olan bileşik, mutlak surette aromatik değildir. Yani, aromatiklik için, halkalı yapı şart fakat, yeter değildir. Aynı zamanda molekülde, halka içerisinde münavebe ile çift bağların bulunması gerekir. Örneğin :



(çiklohekzan)



(benzen)

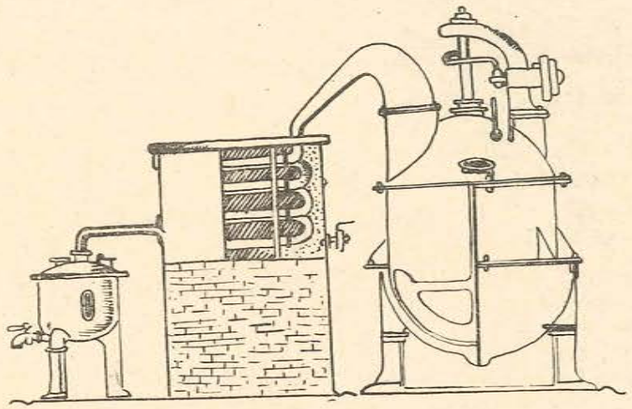
Çiklohekzan halkalı yapıya sahip olduğu halde, aromatik bir bileşik değildir. Benzen ise, halkalı yapıyla beraber, molekülünde münavebe ile çift bağlar bulunduğundan aromatik bir bileşiktir.

9.2 Maden Kömürü (Taşkömürü) Katranı.

(Sayfa: 54) te havagazı elde edilişinde, maden kömürünün kuru kuruya damıtılmasını bütün incelikleri ile gördük. Damıtma ürünlerinden maden kömürü katranı; parlak siyah, pis görünüşlü ve kıvamlı bir sıvıdır. Eskiden havagazı fabrikalarında yan ürün olarak kabul edilir, bunun için yararlanılmadan atılır veya zift yerine kullanılırdı. Bugün, katranın sayısız denecek kadar çok ve kıymetli maddelerin bir karışımı olduğu bilinir. Özellikle aromatik maddeler bakımından çok zengindir. Onun için kimyacılar arasında *«maden kömürü»* aromatik kimyanın *giriş kapısıdır*, deyimi kullanılır.

9.3 Katranın Damıtılması ve Damıtma Ürünleri.

Maden kömürü katranı, (Şekil: 48) de görülen çelik kazanlar içinde, ayrımsal damıtmaya tabi tutulursa, yukarıda sözü edilen kıymetli maddeleri ayrı ayrı ele geçirmek mümkün olur.



(Şekil: 48)
Maden kömürü katranının ayrımsal damıtılması

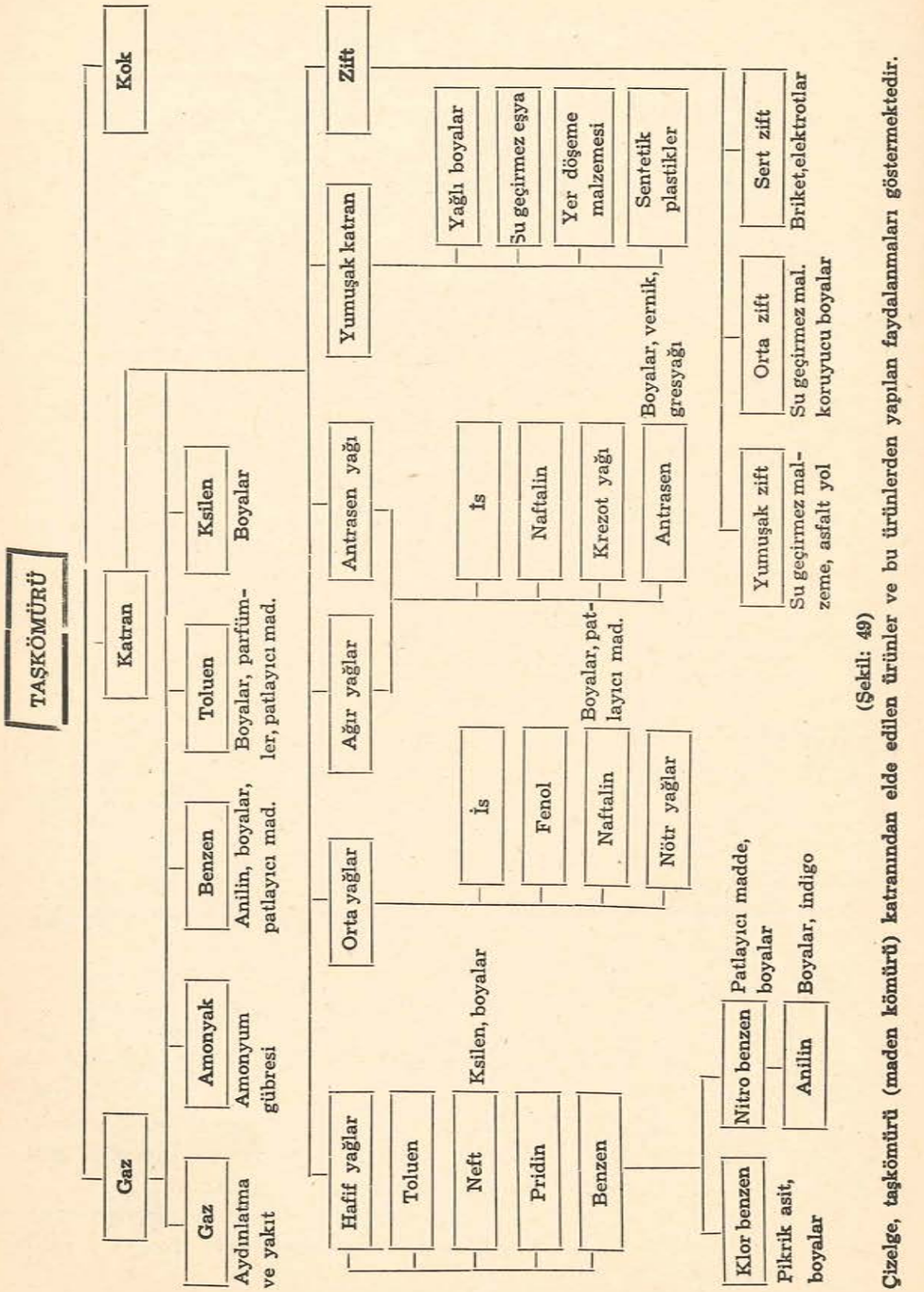
Damıtma ürünleri aşağıdaki gibi dört kısma ayrılır:

1°. K.n. 170°C ye kadar hafif yağlar, katranın % 2 - 3'ü kadardır.
2°. K.n. 170 - 230°C ye kadar orta yağlar; katranın % 10 - 12'si kadardır.
3°. K.n. 230 - 270° ye kadar ağır yağlar; katranın % 10 - 15'i kadardır.
4°. K.n. 270 - 350°C ye kadar antrasen yağı; katranın % 15 - 21'i kadardır.

Geride de % 50 - 60 oranında zift kalır.

Hafif yağların ayrıca damıtılmasıyle, % 50 kadar benzen, % 10 kadar toluen, bir miktar piridin ve bunların homologları elde edilir. Orta yağlardan özellikle fenoller ve naftalin, ağır yağlardan krezoller ile naftalin; antrasen yağından % 30 oranında (boya sanayiinin temel maddelerinden olan) antrasen elde edilir. Geride kalan zift ise bilindiği gibi, asfalt yol yapmakta, briket yapmakta v.b. yerlerde kullanılır.

Katranın önemi ve katrandan elde edilen ürünlerle, bunlardan yapılan sayısız, kıymetli maddeler hakkında (sayfa: 156) daki çizelge, gerekli bilgiyi vermektedir.



Çizelge, taşkömürü (maden kömürü) katranından elde edilen ürünler ve bu ürünlerden yapılan faydalanmaları göstermektedir. (Şekil: 49)

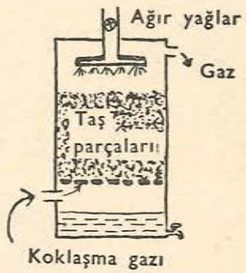
9.4 Aromatik Hidrokarbonlara Örnekler.

1. BENZEN (BENZOL)

C_6H_6

Elde edilişi:

Geniş ölçüde katrandan; hafif yağların damıtılmasıyle elde edilir. Fakat, benzenin k.n. 80,2°C olduğundan büyük bir kısmı, taşkömürü damıtılırken, yüksek sıcaklıkta koklaşma gazına geçer. Buradan (benzen yıkayıcılığı adı verilen bir usulle elde edilir). Örneğin: (Şekil: 50) de görülen kulenin alt kısmından koklaşma gazı gönderilir. Bu gaz taş parçaları arasından yükselirken, yukarıdan üzerine katranın ağır yağları püskürtülür. Benzen, ağır yağlar içerisinde erir. Bu eriyik alttaki musluk yardımıyle alınır. Daha sonra, uygun bir sıcaklığa kadar tekrar ısıtılarak benzen saf olarak elde edilir. Bu usul ile sanayide geniş ölçüde benzen elde etmek için, (Şekil: 51) de görülen *benzen kuleleri* kullanılır.



(Şekil: 50)
Koklaşma gazından benzen elde edilişi

Özellikleri ve kullanılışı:

Benzen, renksiz, karakteristik kokulu bir sıvıdır. Benzin kokusunu andırır. Sudan daha hafiftir. Yoğunluğu 0,879, suda gayet az, kloroform ve karbon sülfürde çok erir. Kaynama noktası: 80,2°C, donma noktası: 5,4°C dir. Yağlar, kauçuk ve birçok organik maddeler için iyi bir eritkendir. Benzen, aromatik bileşiklerin başlangıç maddesi olarak kullanılır. Yani, bütün aromatik bileşikler benzenden türer. Alifatik hidrokarbonların aksine kolaylıkla tepkimeye girer. Örneğin; alüminyum klorürün katalitik etkisi altında klorla birleşerek, klorbenzen,

$$C_6H_5-H + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{klorbenzen}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

Derişik, sülfürik asitin etkisi altında, derişik nitrik asitle birleşerek:

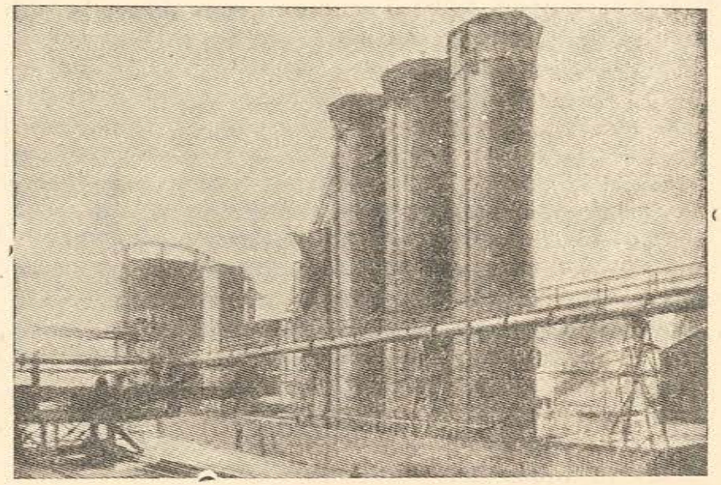
$$C_6H_5-H + HONO_2 \rightarrow \underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

yapar.

Sülfürik asit, ortamdaki suyu alarak, nitrobenzenin teşekkülünü kolaylaştırır. Verimini artırır.

Burada üzerinde önemle durulması lâzım gelen bir nokta şudur: Benzenin, doymamış bir yapıya sahip olduğu halde, ekseriya katılma yoluyle tepkimeye girmeyip, yerdeğiştirme (substitüsyon) yoluyle girmesidir.

Bu olay bize, benzendeki karbon atomlarının dört bağından birer tanesinin herhangi bir atom veya atom gruplarını bağlayacak kuvvette olmadığını gösterir.



(Şekil: 51)
Sanayide; koklaşma gazından geniş ölçüde benzen elde etmek için kullanılan benzen kuleleri

Benzenin homologları:

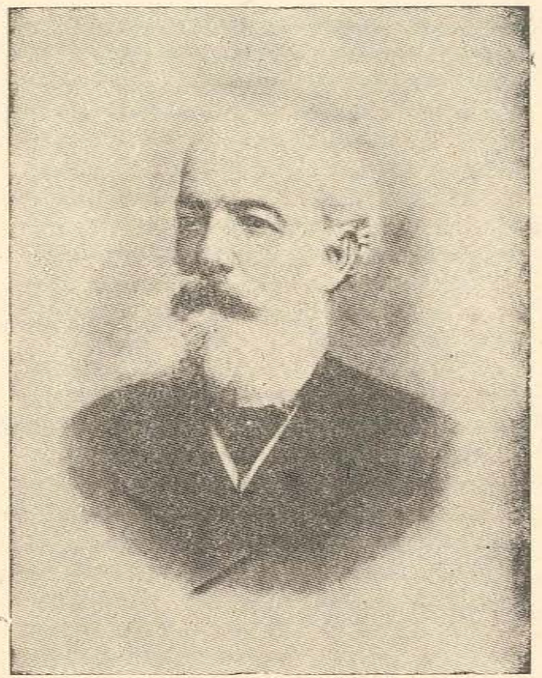
Benzen serisi hidrokarbonların genel formülü; C_nH_{2n-6} dır. En basitleri benzendir. Aynı formülü gerçekleyen birçok homologları vardır. Aşağıdaki çizelge bu homologları göstermektedir.

Benzen	C_6H_6
Toluen	C_7H_8
Ksilen	C_8H_{10}
Mesitylen, Pseudosumen	C_9H_{12}
Duren, Symen	$C_{10}H_{14}$

Yapısı:

Benzenin yapısı için değişik formüller ileri sürülmüşse de hiç birisi tutunamamış, yalnız Alman Kimyacısı *Kekule* (*Kekulé* 1829 - 1896) nin

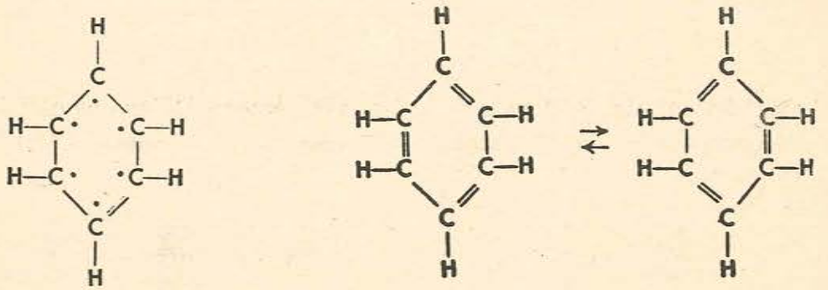
ileri sürdüğü formül kabul edilmiştir. Bu formülde; karbon iskeleti düzgün bir altıgendir. Kekule formülüyle, aromatik kimyaya ait bütün olaylar gayet kolaylıkla açıklanabildiğinden, zamanımıza kadar önemini kaybetmemiştir. Bugün de, benzen için kabul edilen bu formülün doğruluğu (röntgen ışınlarıyle) gösterilmiştir.



(Şekil: 52)
Kekulé (1829 - 1896)
Alman kimyacısı: Benzenin yapısını aydınlatarak, aromatik kimyanın gelişmesine büyük hizmet etmiştir.

Benzen formülünde, altıgenin köşelerinde karbon atomları vardır. Her karbona bir hidrojen atomu bağlanmıştır. Bu takdirde karbonlar birbirine bir bağ ile bağlanırsa, her birinde henüz ortaklanmamış birer elektron kalır (bk. sayfa: 160).

Bu elektronlarını da ortaklaşırlar. Böylece, karbonlar arasında münavebe ile çift bağlar teşekkül eder. Böyle bir hal bir tek formülle değil, (sayfa: 60) daki gibi, iki sınır formülüyle gösterilebilir (A, B).

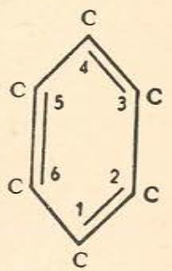


A B

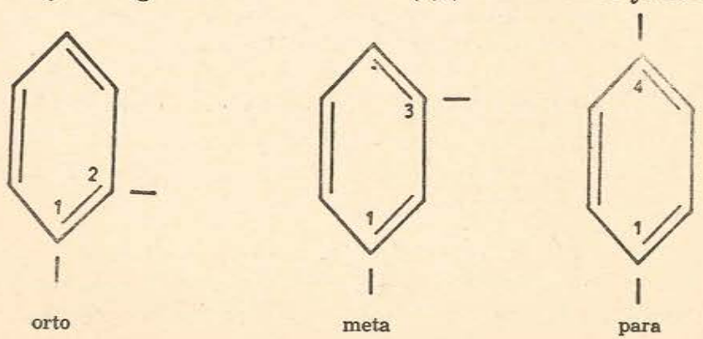
Buna göre, benzen molekülünde, karbon iskeletindeki çift bağların yeri sabit değildir. İki durum arasında hareket halindedir. Ancak, benzenin bu formüllerden biriyle gösterilmesine alışılmıştır.

Benzen bileşikleri:

Benzen formülünde karbona bağlı bulunan hidrojenler yerine başka atom veya atom gruplarının girmesiyle benzen bileşikleri türerler. Bugüne kadar monobenzen türevlerinden sadece bir tane elde edilebilmiştir. Bu durum benzen hidrojenlerinin aynı özelliklere sahip bulunmasını gerektirir. Bu gerçek de, ancak, Kekulé altıgeni ile izah edilebilir. Esasen Kekulé; adını taşıyan benzen formülünü, bu ve bunun gibi denel gerçekleri göz önüne alarak tesbit etmiştir. Benzen hidrojenlerinden ikisi yerine yabancı grupların girmesiyle dibenzen bileşikleri türer. Özellikleri birbirinden farklı üç dibenzen türevi elde edilir. Bunların kapalı formülleri aynı, sadece açık formülleri farklı, yani izomer maddelerdir. Bu özellik de Kekulé altıgeni ile çok iyi izah edilir. Şöyle ki:



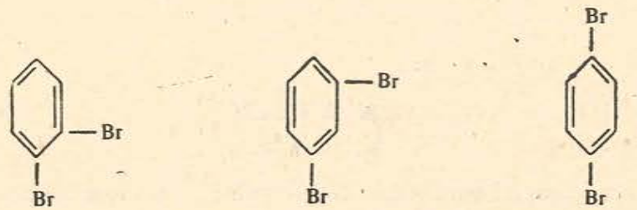
Karbon atomları sıra ile numaralanır. Yabancı atom veya atom grupları, benzen karbonuna üç çeşitli durum olan (1,2), (1,3), (1,4) mevkilerine girerek, üç izomer maddeyi meydana getirirler. Bunlardan (1,2) mevkilerine yabancı grup-



orto meta para

ların girmesiyle *orto;* (1,3) mevkilerine girmesiyle *meta; (1,4)* mevkilerine girmesiyle de *para* dibenzen bileşikleri türer [*].

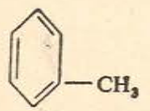
Brom takdirinde meydana gelen dibrom benzen bileşiklerinin formülleri, aşağıda gösterildiği gibidir.



ortodibrom benzen metadibrom benzen paradibrom benzen

9.5 Diğer Aromatik Hidrokarbonlar.

Maden kömürü katranının ayrımsal damıtılmasıyla benzenle beraber ele geçen diğer aromatik hidrokarbonlar; aşağıda özellikleri ile beraber ayrı ayrı incelenmiştir.



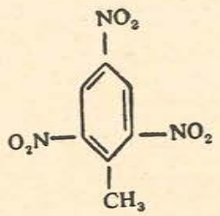
2. TOLUEN

Kapalı formülü C_6H_5 (CH_3)

K.n. 111°C olan renksiz, kokusu benzen kokusunu andıran bir sıvıdır. Benzenle beraber hafif yağların damıtılmasıyle elde edilir. Formülünde de görüldüğü gibi benzenin homoloğudur. Kimyaca *metilbenzen* denir. İyi bir eritkendir. Organik laboratuvarlarda birçok maddelerin sözgelimi, bazı boyaların, patlayıcı maddelerin yapılmasında kullanılır. Örneğin:

[*] Zaman kazanma amacıyle, altıgenlere: C ve H atomları konmamıştır.

Torpillerin doldurulmasında kullanılan ve trotil adı verilen madde;



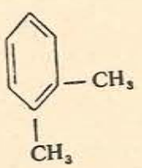
2, 4, 6 trinitro toluen

2, 4, 6 trinitro toluendir.

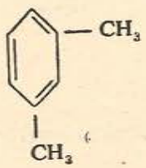
3. KSİLEN

$C_6H_4(CH_3)_2$

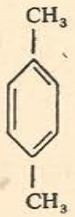
Kimyaca, dimetil benzendir. Gayet tabiî üç izomer şekli vardır.



ortoksilen



metaksilen

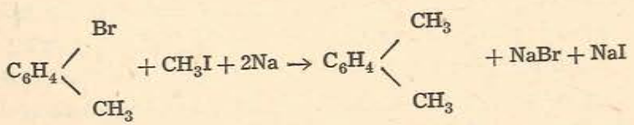


paraksilen

Ticarette her üçü karışık olarak kullanılır. Ortoksilen genel özellikleri bakımından benzene benzer. 140°C de kaynar. Metaksilen 137°C de, paraksilen de 136 - 137°C de kaynar.

Elde edilişi:

Hafif ve orta yağlarda vardır. Buradan damıtma yoluyle elde edilir. Sentetik olarak, toluenin monobrom türevlerinin, metil iyodür ve sodyum metali ile birlikte tepkimeye sokulmasından, aşağıdaki denklem gereğince elde edilir.

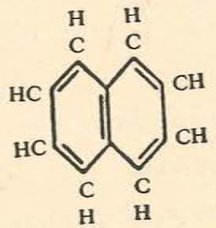


Fakat, hangi ksilen elde edilecekse, ona benzeyen monobrom toluen bileşiği alınmalıdır. Örneğin: Metaksilen elde edilmek isteniliyorsa, bu takdirde, başlangıç maddesi olarak metabrom toluen alınmalıdır.

4. NAFTALİN

$C_{10}H_8$

Maden kömürü katranının orta yağlarında yaklaşık olarak % 7,5 kadar naftalin vardır. Beyaz, parlak kristallerden ibarettir. E.n. 80°C, kaynama noktası k.n. 218°C dir. Buna rağmen, normal şartlarda ergimeden bir hayli buharlaşır. Buharlarının kokusu yünlü kumaşların bir numaralı düşmanı olan güveyi öldürdüğünden, evlerde güve tozu olarak kullanılır. Naftalin suda erimez. Aromatik eritkenlerde erir. Naftalin molekülü, kondense iki benzen halkasından ibarettir. Aşağıda naftalinin açık formülü görülmektedir.



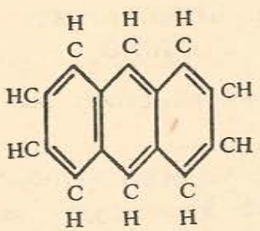
naftalin

Hidrojenlerle doyurulursa, tetralin ve dekalin maddeleri meydana gelir ki, bunlar eritken ve motorlar için akaryakıt olarak kullanılır. Bunlardan başka naftalin birçok boyaların ve ilâçların sentezinde başlangıç maddesidir.

5. ANTRASEN

$C_{14}H_{10}$

Renksiz, mavi florışı gösteren kristallerden ibarettir. Molekülünde üç adet kondense benzen halkası vardır.

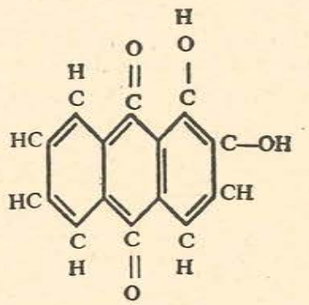


antrasen

Antrasen yağından süblimleşme yolu ile elde edilir. (Süblimleşme; bk. Kimya Lise I). E.n. 216°C, k.n. 351°C dir. Suda erimez fakat, benzen, toluen gibi aromatik eritkenlerde erir. Yaklaşık olarak maden kömürü

katranında % 0,35 oranında antrasen vardır. Alizarin boyalarının elde edilmesinde kullanıldığı için çok önemlidir.

Aşağıda alizarin boyasının formülü yazılıdır. Formülde,



alizarin

Alizarin molekülündeki, antrasen iskeleti görülmektedir.

9.6 Aromatik Nitro Bileşikleri.

Benzen molekülündeki hidrojenlerden biri veya birkaçı yerine (NO_2) nitro gruplarının girmesiyle meydana gelen bileşikler, aromatik nitro bileşikleridir. Aromatik bünyeye, yani, benzen halkasına nitro grubunun sokulması için, muhakkak surette benzenin nitrolanması şart değildir. Benzenden türeyen bütün aromatik moleküller de nitrolandırılabilir. Fakat, her maddenin nitrolanması aynı değildir. Kimisi kolay, kimisi daha güç olur.

Buna göre, her madde için en uygun şartı bularak çalışmak icabeder. Örneğin, bazı maddelerin nitrolanabilmesi için, dumanlı nitrik asitle su çekici olan H_2SO_4 karışımı kullanılırken, bazıları için sadece seyreltik nitrik asit bu işi görebilir.

1. NİTROBENZEN

$C_6H_5NO_2$

E.n. 5,7°C, k.n. 209°C olan, acı badem kokusunda, açık sarı renkli saydam bir sıvıdır.

DENEY: 250 cm³ lük bir balon içerisine 60 cm³ derişik sülfürik asit konur. Bunun üzerine de, karışımı yavaş yavaş çalkalayarak 50 cm³ kadar derişik nitrik asit katılır. Şiddetle ısınan karışım, balon soğuk suya daldırılmak suretiyle 10 - 15°C ye kadar soğutulur. Sonra eldeki balonu sık sık çalkalamak şartıyle karışıma 40 - 50 cm³ benzen katılır. Bu arada karışım yine ısınır. Bu sıcaklığın 60 - 70°C yi geçtiği hissedilirse,

benzen katmasına ara verilerek karışım tekrar dıştan soğutulur. Benzen katması bittikten sonra, karışımın sıcaklığı 70°C yi geçmemek şartıyle su hamamı (benmari) üzerinde ısıtılır (Balonun ağzına bir metre uzunluğunda güvenge borusu takılır.). Neticede balonda iki katman görülür. Üstte açık sarı renkte, saydam, acı badem kokusunda bir sıvı vardır. Bu, nitrobenzendir. Ayırma hunisinde ayrılır. $CaCl_2$ tozu ile muamele edilerek son su kalıntıları da alındıktan sonra, 209°C de damıtılarak saf halde elde edilir.

Tepkimenin denklemi:

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{nitrobenzen}} + H_2O$$

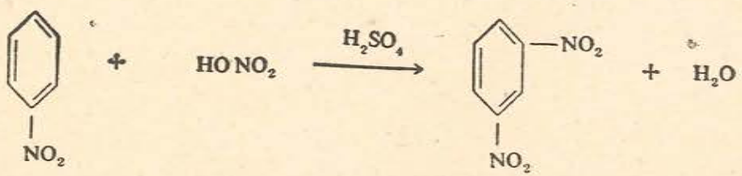
dır.

Nitrobenzen, anilin boyalarının başlangıç maddesi olan anilinin sentezinde kullanılır. Zehirli bir sıvıdır.

2. DİNİTROBENZEN

$C_6H_4(NO_2)_2$

Nitrobenzen; derişik nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile bir ocak içerisinde sık sık karıştırılarak muamele edilir. Sonra karışım, sıcaklığı 80°C yi geçmeyen bir su hamamı üzerinde, yarım saat kadar ısıtıldıktan sonra, birdenbire su içerisine dökülür. Teşekkül eden dinitro benzen donarak dibe çöker. Süzülerek alınır. Ergime noktası 90°C dir. Kitabımızda izahını yapmadığımız yerdeğiştirme (substitüsyon) kurallarından dolayı, dinitrobenzenin üç izomerinden sadece «meta dinitrobenzen» meydana gelir.

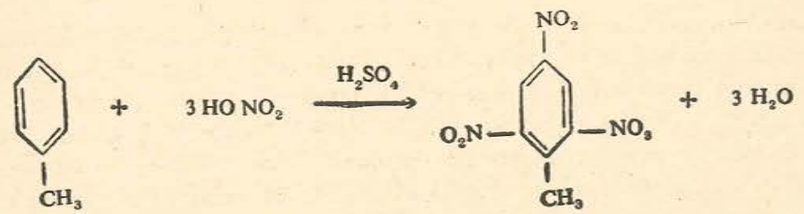


metadinitro benzen

3. TRİNİTROTOLUEN

$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$

(2, 4, 6) trinitrotoluen, toluenin dumanlı nitrik asit ve derişik H_2SO_4 karışımı ile, muamelesiyle elde edilir. Tepkimenin denklemi aşağıda gösterildiği şekildedir.



T. N. T.

Trinitrotoluen çok şiddetli patlayıcı bir maddedir. Trotil denir. Torpil ve mermilerin doldurulmasında kullanılır.

9.7 Aromatik Aminler.

Moleküllerinde nitro gruplarının, hidrojen ile indirgenmesiyle meydana gelen, (amino) = (NH_2) grupları bulunan bileşiklerdir. En basiti kimyaca aminobenzen denilen anilindir.

1. ANİLİN

$C_6H_5NH_2$

Yeni elde edilmiş anilin; renksiz bir sıvıdır. Zamanla rengi sararır. Kaynama noktası 184°C dir. Alkolde bol, fakat, suda çok az erir. Sudaki eriyiği zayıfca kalevidir. (Aromatik aminlere karşılık, alifatik aminler daha kuvvetle kalevidir. Çünkü, aromatik aminlerde bulunan fenil grupları C_6H_5, asitleştirici etkileri ile amino gruplarının kaleviliklerini bir dereceye kadar önlemişlerdir). Anilin buharları zehirlidir.

Elde edilişi:

Eskiden, Fransızların *anil* adını verdikleri *indiga* bitkisinden elde edilirdi. Esasen anilin adı da bundan dolayı verilmiştir. Aynı zamanda taşkömürü katranında da vardır. Buradan damıtmayla çıkarılır. Genel olarak teknikte nitrobenzenin, hidrojenle indirgenmesiyle elde edilir. İndirgen olarak (HCl + Fe) karışımı kullanılır.

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

denklemine göre meydana gelen doğal hidrojen, nitro grubunu, (NH_2) amino grubuna kadar indirger.

Laboratuvarlarda küçük ölçüde anilin elde etmek için indirgen olarak (HCl + Sn) karışımı kullanılır.

DENEY: Dip tarafı yuvarlak, litrelik bir balon içerisine, küçük parçalar halinde 85 gr. kalay ve 50 gr. kadar nitrobenzen konur. Balonun ağzına, 80 cm. uzunluğunda bir yükseltme borusu takılır. Sonra,

karışıma yavaş yavaş 300 cm³ derişik «HCl» asiti katılır. Tepkime sonucunda ısınan balonu, sık sık soğuk suya daldırarak soğutmalıdır. Yalnız burada teşekkül eden anilin kalevi bir madde olduğundan, ortamdaki asitin aşırısı ve kalay - 4 - klorürle kompleks bir tuz yapmıştır. Bunun için karışım üzerine 100 gr. NaOH'ın 150 cm³ sudaki eriyiği katılır. Bu takdirde anilin yağ damlaları halinde karışımın üzerinde toplanır. Buradan özel metotlarla saf olarak ayrılır. Tepkimenin denklemleri:

$$2C_6H_5NO_2 + 3Sn + 12HCl \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + 3SnCl_4 + 4H_2O$$

daha sonra, $SnCl_4$ ile aşırı HCl, anilin ile $(C_6H_5NH_3)_2\ SnCl_6$ (Fenilamonyum klorostannat) kompleks bileşiğini verir. Beyaz bir tozdur. NaOH ile muamele edilirse;

$$(C_6H_5NH_3)_2\ SnCl_6 + 8NaOH \rightarrow 2C_6H_5NH_2 + 6NaCl + 5H_2O + Na_2SnO_3$$

denklemi gereğince anilin serbest hale geçer.

Kimyasal özellikleri:

Kalevi bir madde olduğu için asitlerle tuzlarını yaparlar. Örneğin:

$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_3Cl$ (anilin hidroklorür).

Bu tuzlar, tekrar kaleviler ile muamele edilirse, anilin serbest hale geçer.

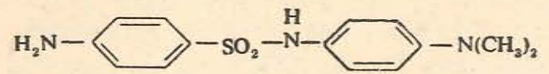
$C_6H_5NH_3Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O + NaCl$ gibi.

Ayıracı:

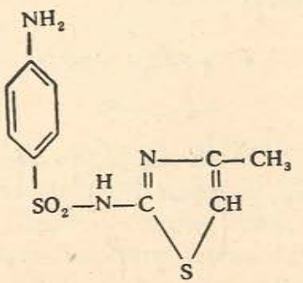
Bir miktar anilin eriyiği, kireç kaymağı eriyiği ile muamele edilirse, gayet güzel koyu menekşe renk hâsıl olur. Bu deney anilin için çok hassastır.

Anilinden sentez edilen bazı önemli bileşikler:

Anilin birçok önemli anilin boyalarının ve bazı ateş düşürücü ilâçların sentezinde kullanılır.



uliron



ultraseptyl gibi.

Sahife: 167 de moleküllerinde anilin grubu bulunan iki ilâcın formülü gösterilmiştir. Sanayide; anilin kadar kıymetli olan diğer aromatik aminlerden toluidinler $NH_2C_6H_4CH_3$, anilinin homologlarıdır. Üç izomer şekli vardır. Özellik bakımından aniline çok benzerler.

Aminofenoller; bunların da üç izomer şekli vardır. Paraamino fenol en önemlisidir.

paraamino fenol
(rodinal)

Rodinal olarak bilinir. Fotoğrafçılıkta izhar maddesi olarak kullanılır.

9.8 Fenoller.

1. Tanımlar:

Benzen hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine hidroksil (OH) gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklerdir.

Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyle geriye kalan köke (C_6H_5), alkil adına izafeten *fenil* adı verilir. Fenil kökü, alkil kökünün aksine asitleştirici bir gruptur. Girdiği molekülün asitlik özelliğini artırırlar. Bu bakımdan fenollerin moleküllerinde (OH) grupları bulunmasına rağmen, asitlik özelliği gösterirler. Basit fenoller, maden kömürü katranından elde edilebilirse de, bugün gayet ucuz olarak benzenden sentez edilmektedir. Fenollerin değerliği, moleküllerindeki (OH) sayısına bağlıdır. Bir (OH) varsa bir, iki (OH) varsa iki değerlidirler.

9.9 Bir Değerli (Mono) Fenoller.

1. FENİK ASİT

C_6H_5OH

Fenollerin en basitidir. Adına sadece *fenol* de denir. Saf iken e.n. 41°C olan, renksiz kristallerden ibarettir. 183°C de kaynar. Sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Dezenfektan olarak kullanılır. Özellikle hastahaneler fenik asitle dezenfekte edilir. Alkolde; çok, suda az (1/15 oranında) erir.

Elde edilişi:

Doğal olarak taşkömürü katranının orta ve ağır yağları içerisinde vardır. Buradan ayrımsal damıtma ile elde edilir.

Sentez yolu ile elde edilişi:

Aynı zamanda laboratuvarda sentezi de yapılabilir. Benzensulfon asitinin potasyum tuzu, potasyum hidroksit ile ergitilirse:

$$C_6H_5SO_3K + KOH \rightarrow C_6H_5OH + K_2SO_3$$

denklemde görüldüğü gibi, fenol teşekkül eder. Yani, sulfo grubu hidroksil grubu ile yer değiştirir.

Kimyasal özellikleri:

Fenol molekülleri çok az iyonlaştığından, söz konusu edilen asitlikleri çok azdır. Mavi turnusol kâğıdını güçlükle kırmızıya çevirir. Bu kadar zayıf asit olmasına rağmen, kalevilerle nötürleşme tepkimesi sonucu, *fenat* denilen tuzlarını meydana getirir.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{sodyum fenat}}{C_6H_5ONa} + H_2O$$

Bu fenatlar, asitler karşısında tekrar fenolleri vererek ayrışırlar. Fenol, alifatik alkollerle de eter bileşiklerini yapar.

a. Fenol metil eteri: ($C_6H_5OCH_3$)

Özel olarak *anisol* denilen bir maddedir. Potasyum fenatın, metil iyodürle tepkimesinden elde edilir.

$$C_6H_5OK + CH_3I \rightarrow C_6H_5OCH_3 + KI$$

hoş kokulu bir sıvıdır.

b. Fenol etil eteri: $C_6H_5OC_2H_5$ Fenetol (phenetol) denir.

c. Difenol eteri: Adi eterlerde olduğu gibi, iki molekül fenolden bir molekül su çıkarmakla elde edilir.

$$C_6H_5 - O - C_6H_5$$

Fenoller asitik maddeler olduğu için, asitlerle birleşerek ester teşkil etmezler. Fakat, çok kuvvetli acillendirme vasıtaları ile kolaylıkla ester yaparlar. Örneğin: Fenil asetat ($CH_3 - COOC_6H_5$), fenolün asetil klorür ile muamelesinden elde edilir.

$$CH_3COCl + C_6H_5OH \rightarrow CH_3 - COOC_6H_5 + HCl$$

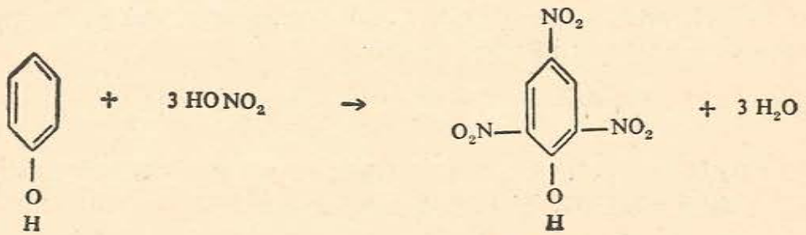
Fenol'ün ayıraçları :

1°. Fenollerin sudaki eriyikleri, demir-3-klorür eriyiği ile mavi renk verirler.

2°. Fenolün sudaki eriyiğine, brom suyu damlatılırsa, (2, 4, 6) tribrom fenolden ibaret renksiz, kristal yapılı bir çökelek meydana gelir. Bu ayıraç fenol için hassastır.

2. Pikrik asit :

Fenolün (OH) 'ı benzen molekülündeki sübstitüsyonu çok kolaylaştırmıştır. Fenol, seyreltik HNO_3 tarafından bile kolaylıkla nitrolandırılır. Ve en son kademe olarak 2, 4, 6 trinitrofenolü meydana getirir. Bu, pikrik asittir.



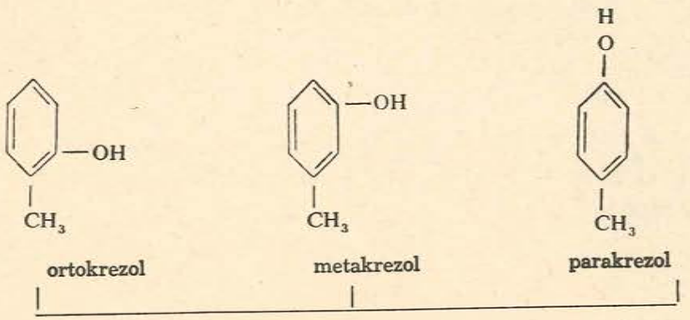
pikrik asit

DENEY : 10 gr. fenol, 10 gr. derişik sülfürik asitle muamele edilir. Daha sonra, karışıma, 40 cm³ dumanlı nitrik asit dökülür, balon sıcak suya batırılarak karışım sık sık çalkalanır. Yarım saat sonra soğuk suya dökülürse, pikrik asit kristalleri teşekkül eder.

Sarı renkte ısırıcı tatta zehirli, bir sıvıdır. Trinitrotoluen gibi kuvvetli bir patlayıcı maddedir. Tuzları daha tehlikelidir. Örneğin, amonyum pikrat [$C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$], inisial patlayıcı maddedir. Isıtıldığı veya biraz vurulduğu zaman hemen patlar.

3. Krezoller :

Toluenden türeyen, bir değerli fenollerdir. Buna göre, fenik asitin homologlarıdır. Üç izomer şekli vardır. (o, m, p) krezoller. Taşkömürü katranından elde edilirken, her üçü karışık olarak ele geçer. Bu karışım *lizol* adı altında dezenfektan olarak kullanılır.



Lizol.

9.10 İki ve Üç Değerli Fenoller (Di ve Tri) Fenoller Hakkında Kısa Bilgi.

1. İki değerli fenoller:

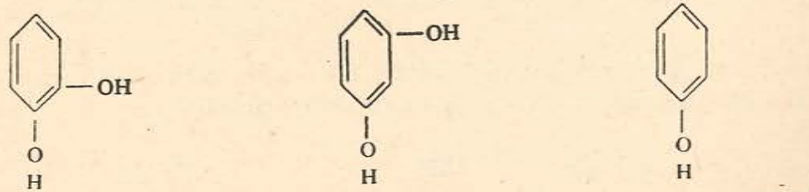
Kekulé altıgeni dikkate alınırsa, 2 değerli fenollerin, üç izomer şekli olduğu görülür.

a) Ortodioksi benzen,

b) Metadioksi benzen,

c) Paradioksi benzen.

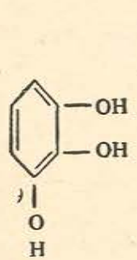
Birincisine pirokateşin (pyrocatecho), ikincisine; resorsin (recorcinol), üçüncüsüne; hidrokinon (quinol) denir.



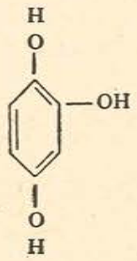
pirokateşin e.n. 105°C — resorsin e.n. 110°C — **hidrokinon e.n. 171°C**

Her üç dioksibenzen de, bazı kıymetli organik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılır.

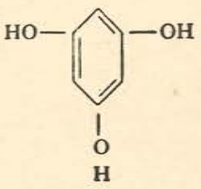
2. Üç değerli fenoller (trifenoller):



1, 2, 3 trioksi benzen
progallol
e.n. 132°C



1, 3, 4 trioksi benzen
oksihidrokinon
e.n. 140°C



1, 3, 5 trioksi benzen
floroglusin
e.n. 217°C

Yukarıdaki formüllerde gösterildiği üzere, üç değerli fenollerin üç izomer şekli vardır. Bunlardan floroglusin, (sayfa : 134) te anlatıldığı gibi, lignin aranmasında ayıraç olarak kullanılır.

9.11 Aromatik Alkoller, Aldehitler ve Asitler.

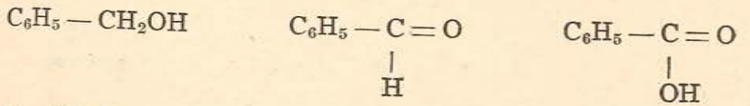
1. Benzil alkol : ($C_6H_5 - CH_2OH$.)

Aromatik alkol, aldehit ve asitlerin vazifeli grupları, aromatik benzen halkasına bağlı bulunan, alifatik karbon atomlarındadır. Bu bakımdan söz konusu bileşikler, alifatik özellik gösterirler. Sentezleri de aynı esasa dayanır.

Benzil alkol, monoklor toluenin (benzilklorürün) uzun zaman su ile kaynatılmasıyle elde edilir.

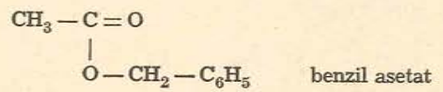
$$C_6H_5 - CH_2Cl + H_2O \rightarrow \underset{\text{benzil alkol}}{C_6H_5 - CH_2OH} + HCl$$

Benzil alkol, renksiz, hoş kokulu, bir sıvıdır. K.n. 206,5°C dir. Kolaylıkla önce benzaldehit, sonra benzoik asite yükseltgenir.



benzilalkol — benzaldehit (benzilaldehit) — benzoik asit (benzil asit)

Bu üç madde, primer alkollerin yükseltgenme kademelerine çok benzer. Benzil alkol bu yönden primer alkolleri andırır. Örneğin: Asitlerle esterleri yapar. Sirke asiti ile yaptığı ester benzil asetat :



benzil asetat

Yasemin kokusunda bir sıvıdır. Diğer esterleri de hoş kokuludur. Parfümcülükte esans olarak kullanılır. Benzil alkol aynı zamanda, diğer alkollerle eterleri yaparlar. Benzil metil eter, $C_6H_5 - CH_2 - O - CH_3$, benzil fenil eter $C_6H_5 - CH_2 - O - C_6H_5$ gibi.

2. Benzil aldehit (benzaldehit) : ($C_6H_5 - CHO$)

Benzil alkolün yükseltgenme ürünüdür.

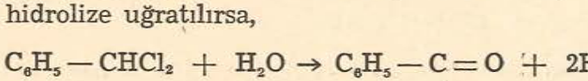
Kendisi de yükseltgenerek benzoik asite, hidrojenle indirgenerek tekrar benzil alkole dönüşür. K.n. 179°C olan, acı badem kokusunda, renksiz bir sıvıdır. Suda çok güç erir. Zehirli değildir, esasen acı badem yağının büyük bir kısmı, benzaldehitten ibarettir. Benzaldehit, aldehitlerin göstermiş olduğu bütün özellikleri gösterir.

Elde edilişi:

1°. Toluen içerisinden uzun süre kuru klor gazı geçirilirse,

$$C_6H_5 - CH_3 + 2Cl_2 \rightarrow C_6H_5 - CHCl_2 + 2HCl$$

denklemde görüldüğü gibi, benzalklorür (diklor toluen) meydana gelir. Bu, su ile hidrolize uğratılırsa,



benzaldehit

Benzaldehit meydana gelir.

2°. Tanımına göre, benzil alkolün yükseltgenmesiyle de elde edilir.

3. Benzoik asit : (C_6H_5COOH)

Benzil alkolün ikinci, benzil aldehitin ilk yükseltgenme ürünüdür.

Bunun dışında başka sentez yolları da vardır. Örneğin: Benzen ve karbondioksit, alüminyum klorürün katalitik etkisi altında birleşerek aşağıdaki denklem gereğince:

$$C_6H_6 + CO_2 \rightarrow \underset{\text{benzoik asit}}{C_6H_5-COOH}$$

benzoik asit elde edilir. Bu bakımdan benzoik asit, benzen ve karbon dioksitten ibaretmiş gibi düşünülebilir. Eskiden, benzoik asit (asilbent = benzoin) reçinelerinden süblimleşme yolu ile ayrıca, otcul hayvanların idrarlarında bulunan hippur asitinin, (seyreltik HCl eriyiğinin katalitik etkisiyle) hidrolizinden:

$$\underset{\text{hippur asit}}{C_9H_9NO_3} + H_2O \xrightarrow{HCl} \underset{\text{benzoik asit}}{C_6H_5-COOH} + \underset{\text{glikokol}}{H_2C(COOH)-NH_2}$$

yukarıdaki denklem gereğince geniş ölçüde elde edilirdi.

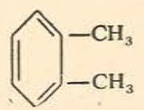
DENEY: 100 cm³ kadar at veya inek idrarı yarısına veya 1/3 üne kadar buharlaştırılıp, üzerine bir miktar HCl katılarak soğutulursa, hippur asit kristaller halinde ayrılır. Bu kristaller süzülerek alınır. Seyreltik nitrik asit içerisinde tekrar kristallendirilerek saflaştırılır. Sonra 1/4 kadar sulu HCl eriyiği ile bir saat kadar kaynatılırsa, hidrolize uğrayarak glikokol ile benzoik asite ayrışır.

Bugün benzoik asit, toluenden benzalklorür yaparak, bunun sulu nitrit asitle hidrolizinden sonra, yükseltgenmesiyle elde edilir.

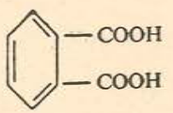
Benzoik asit e.n. 121°C olan uzun iğneler halinde, parlak kristallerden ibarettir.

4. Fitalik asit: $C_6H_4(COOH)_2$

Ksilenlerin yükseltgenmesi ile (m, o, p) gibi üç izomer madde elde edilir. Bunlardan önemli olanı ortofitalik asittir. Buna sadece fitalik asit de denir.

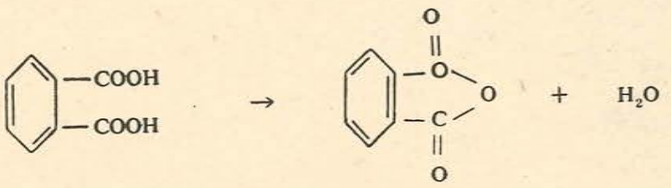


ortoksilen



ortofitalik asit (fitalik asit)

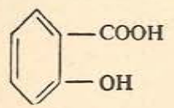
213°C de ergiyen, rombik kristallerden ibarettir. Fitalik asitte iki karboksil grubu birbirine komşu olduğundan, kolaylıkla su kaybederek, formülde görüldüğü gibi, fitalik anhidritine dönüşür.



Fitalik anhidriti 128°C de ergir. Fenoliftalein v.b. boyaların sentezinde kullanıldığı için önemlidir.

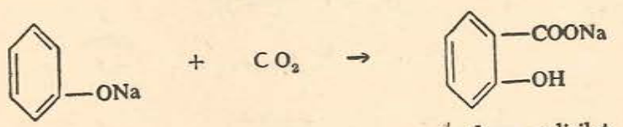
5. Salisilik asit: $C_6H_4(OH)(COOH)$

Kimyaca orto oksibenzoik asit olup, eskiden, *vintergrin (wintergreen)* yağında ve *gaultheria procumbens* tomurcuklarında metil esteri halinde bulunduğundan; buradan elde edilirdi.



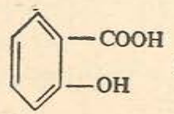
salisilik asit

Bugün için Alman kimyacısı *Kolbe*'nin adı ile bilinen sentezi *(Kolbe sentezi)* vasıtasiyle elde edilir. Bunun için, sodyum fenat basınç altında karbon dioksitle ısıtılırsa,



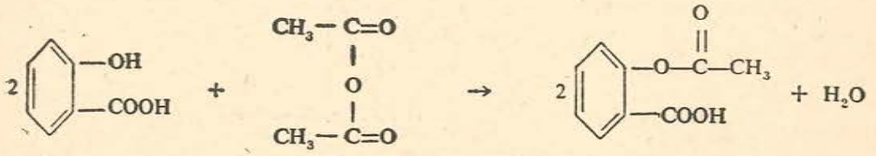
sodyum fenat — sodyum salisilat

Sodyum salisilat olur, sodyum salisilata da HCl in etkisi ile salisilik asit, elde edilir.



(Salisilik asit)

Salisilik asit, 155°C de ergiyen renksiz kristallerden ibarettir. Molekülünde, hidroksil grubu bulunduğundan, asitlerle esterleri yapar. Sözgelimi, aset anhidriti, salisilik asitle muamele edilirse:

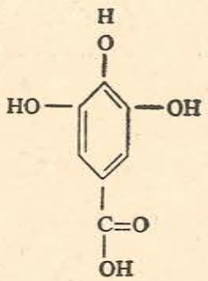


asetilsalisilik asit (aspirin)

denklemince, asetil salisilik asit teşekkül eder ki, bu madde bildiğimiz *aspirin*'dir. Ağrıları giderici, ateş düşürücü gibi maksatlarla ilâç olarak kullanılır.

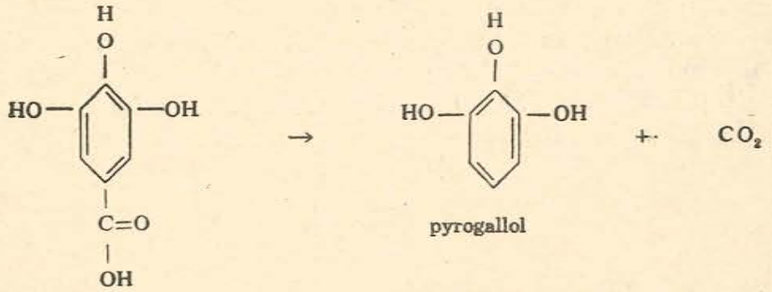
6. Gallik asit: $C_7H_6O_5$ veya $C_6H_2(OH)_3(COOH)$

Gallik asit, meşe mazılarında, Çin çayında diğer bazı bitkilerde tannin denilen esteri halinde bulunur. Taninli mazıların fermantasyonu ile elde edilir.



gallik asit

Gallik asit, açık formülünde görüldüğü gibi, trioksi benzoik asittir. Suda kolaylıkla erir. Demir-3-klorür eriyiği ile mavi-siyah bir çökelek verir. Bu çökelek aşırı demir-3-klorür eriyiğinde, koyu yeşil bir renk teşkiliyle erir. Gallik asit ısıtılırsa;



pyrogallol

Yukarıdaki denklem gereğince, CO_2 kaybederek progallol'e dönüşür (bk. Sh. 172).

7. Tanik asit, tannin (tanen):

Bu madde mazılarda bulunur. Buradan geniş ölçüde elde edilir. Beyaz, amorf bir kütledir. Sümey doku üzerine büzücü bir etki yapar. Suda erir, demir-3-klorür eriyiği ile, koyu mavi-siyah renkte bir eriyik verir. Tannin, tıpta, (boya ve mürekkep) sanayiinde geniş ölçüde kullanılır. Gallik asitle aralarında aşağıdaki denklemde görülen bağıntı vardır.

$$\underset{\text{gallik asit}}{2C_7H_6O_5} \rightarrow \underset{\text{tannin}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O$$

iki molekül gallik asitten, bir molekül su ayrılmasıyle tannin teşekkül eder. Gallik asit ve tannin derilerin meşine dönüştürülmesi işinde şap yerine, sepi maddesi olarak kullanılır. Tannin ve gallik asitle muamele edilmiş bir deri suya dayanıklıdır. Kokmaz fakat, sümeyliğini korur. Her halde bu işlem sonunda, deride bulunan proteinli maddeler suda erimeyen, bakterilerin etki edemediği, karışık yapılı bileşiklere dönüşmüş olmalıdır.

9.12 Deri İmali (Yapılması) ve Dibağlama.

Deri yapılmasından maksat, ham derilerin kokmayacak ve çürümeyecek bir hale getirilmesidir. Bu iş için, yapılan işlemlere *dibağlama* ve dibağ için kullanılan maddelere de *dibağ* veya *sepi* maddesi denir.

1°. Dibağlamada, önce ham deri yıkanarak temizlenir. Sonra içerisinde (Na_2S, K_2S, As_2S_3 gibi) sülfürler bulunan kireç kuyularına atılarak bekletilir. Bu işlem sonunda kıllarından ve yabancı kısımlarından ayrılır ve böylece deri tam anlamıyle temizlenmiş olur.

2°. Temizlenmiş deriler, kokmaz ve çürümez hale getirilmek için

(köknar, meşe, kestane kabukları, tannin, krom, alüminyum tuzları gibi) asıl dibağ maddeleriyle muamele edilir.

3°. Dibağlama işleminden çıkan derilerin yüzeyleri mat ve pürüzlüdür. Bunun için deri istenilen renge boyandıktan sonra, perdahlanır. Memleketimizde deri sanayii özellikle Istanbul'da gelişmiş ve modern deri fabrikaları kurulmuştur.

BÖLÜM : 9

Alıştırma ve İnceleme Soruları:

1 — Laboratuvarda taşkömürünü damıtabilecek basit ve küçük ölçüde bir aparey hazırlayarak damıtma işini yapınız.

2 — Aromatik hidrokarbonlarla, alifatik hidrokarbonlar arasında özellik bakımından ne gibi farklar vardır? Açıklayınız.

3 — Fenollerin yapılarından beklenilmeyen önemli özellikleri nedir? Örneklerle açıklayınız.

4 — Baştan beri fenollere kadar öğrenmiş olduğunuz patlayıcı maddeleri formülleri ile yazınız ve her birisinin nerelerde kullanıldığını açıklayınız.

5 — Fenol, gallik asit ve anilinin ayıraçları nelerdir?

6 — Nitrobenzenden anilin elde ederken kullanılan kalayın görevini açıklayınız.

7 — Aspirin sentezini formülleriyle gösteriniz.

8 — Deri yapılmasının esası nedir? Sepi maddesi olarak hangi maddeler kullanılır? Ham deriye ne gibi etkileri vardır?

PROBLEMLER:

9 — 10,8 gram benzil alkolden kaç gram benzaldehit elde edilir? Hesaplayınız.
Cevap: 10,6 gr.

10 — Benzen, naftalin ve antrasenden karbon yüzdesi en fazla olanı hangisidir?
Cevap: Antrasen

11 — 7, 8 gram benzen'i tam yakabilmek için gerekli olan oksijenin N.Ş.A. daki hacmini hesaplayınız.
Cevap: 16,8 lt.

12 — Nitrobenzendeki azot yüzdesini hesaplayınız.

BÖLÜM 10 PLASTİKLER

10.1 Tanımlar.

Basınçla istenilen şekli alabilen maddelerdir. Endüstride çeşitli maksatlarla kullanılan plastiklerin çoğu sentetik olarak yapılmaktadır. Bugün, hemen hemen akla gelebilen her türlü araçlar (radyo kabı, telefon, mutfak eşyası, uçak camları, iplik, kablo v.b.) plastik maddelerden yapılmaktadır. İleride plastik kimyasının daha çok gelişeceği bir gerçektir.

10.2 Plastikler Özellik Bakımından İki Büyük Gruba Ayrılır.

a) *Isıya dayanıklı olmayan plastikler (thermoplastics);* bu gruba giren plastikler hafifçe ısıtılınca yumuşarlar, soğuyunca tekrar katılaşırlar. Bunun için kolaylıkla yeniden şekil verilebilir. Genel olarak gözlük çerçeveleri bu cins plastiklerden yapılır.

b) *Isıya dayanıklı plastikler (thermosetting plastics);* bunlar sertleştikten sonra bir daha ısıyle yumuşamazlar. Çok kullanılan bakalit bu gruba dahil bir plastiktir.

Genel olarak ısıya dayanıklı olmayan plastikler katılma polimerizasyonu, ısıya dayanıklı plastikler ise kondensasyon polimerizasyonu sonucunda meydana gelirler (bk. sayfa: 82).

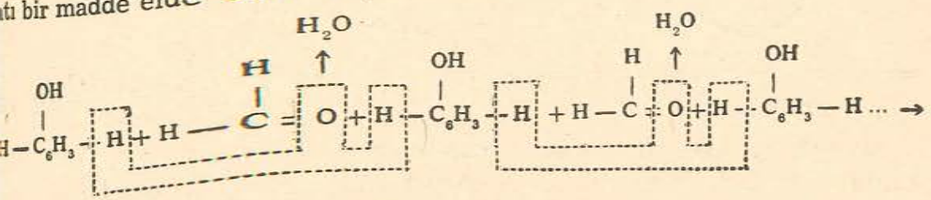
10.3 İlk Modern Plastik.

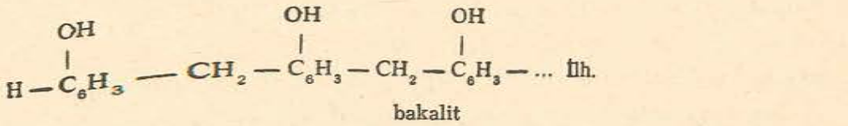
Selüloit ilk modern plastik olarak kabul edilir. Çok nadir ve pahalı olan fildişine benzer bir madde yapma isteği üzerine, 1868 yılında keşfedilmiştir. Kollodyum pamuğunun *(Dinitroselülozun)* az miktarda kâfur ve alkol ile yumuşak, camcı macununa benzer bir kütle haline gelene kadar ısıtılmasıyle elde edilir. Selüloit sıcak iken, kalıplarda istenilen şekil verilebilir. Ekseriya filim yapmakta kullanılır. Yanıcı bir madde olduğundan kullanılması tehlikelidir. Bu nedenle, bugün için, filim sanayiinde kullanılmamaktadır.

10.4 Bakalit (Fenol reçinesi).

1909 yılında *Leo Baekeland*, fenol reçinesinin *bakalit* adı altında patentini aldı. Her türlü vernik yapmakta kullanılan doğal (tabii) reçinelerin yerini tutabilecek, sentetik bir madde yapma fikri *Leo Baekeland*'ı bu konu üzerinde çalışmaya sevketti. Fenol ve formaldehit üzerine birçok deneyler yaptı. Nihayet bu maddelerin eşit miktarlarının biraz asit veya bazın katalitik etkisi ile ısı altında tepkimeye girdiğini gördü. Tepkime

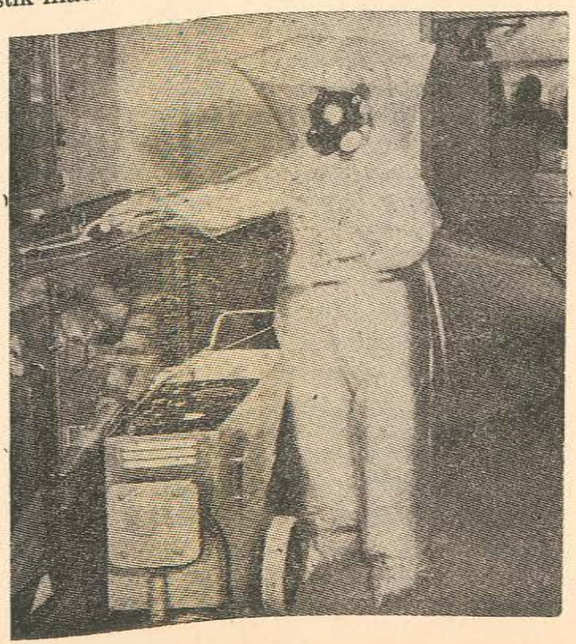
nucunda sert, sıcakta ergimeyen, birçok adi eritkenlerde de erimeyen
tü bir madde elde etti. Bu, *bakalit*'tir.





bakalit

Denklemde görüldüğü gibi, tepkime bir kondensasyon olayıdır. İki
olekül fenol ile bir molekül formaldehitten bir molekül su ayrılmasıyle
şekkül eder. Böylece çok sayıda fenol molekülü, CH_2 gruplarıyle bir-
rlerine bağlanmış olur. Bakalit elektriği iletmez, ısıdan etkilenmez.
ı bakımdan çok iyi bir izolatördür. Çok sayıda elektrik aracının
pılmasında kullanılır (Şekil: 53). Son zamanlarda otomobillerin gövleri, uçakların kanat ve gövdelerinin de bakalitten veya uygun bir baş-
plastik maddeden yapılması denenmektedir.



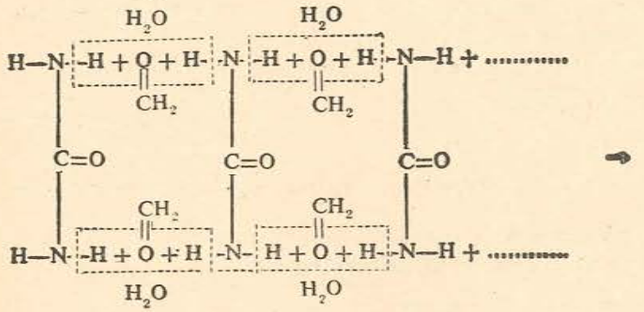
(Şekil: 53)
Bazı plastiklerden, radyoaktif ışınlardan koruyucu özel giyecekler de yapılır.

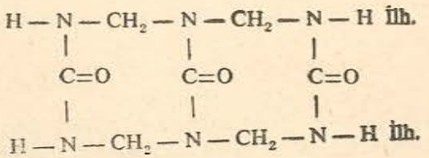
10.5 Kazein Reçinesi (Galalit).

Sütte kazein denilen bir madde vardır. Süte formaldehit katılırsa; kazein ile plastik bir madde yaparlar. Buna *galalit;* aynı zamanda *süttaşı* adı da verilir. Selüloitten bile sert, yanmayan bir maddedir. Ucuzdur. Ticarette ucuz düğmelerin v.b. nin yapılmasında geniş ölçüde kullanılır. Hiç bir eritkende erimez.

10.6 Üre Reçinesi.

Üre ile formaldehit moleküllerinin meydana getirdiği kondensasyon ürünüdür. Tepkimenin denklemi aşağıda verilmiştir.





Üre reçinesi *plaskon* v.b. gibi birçok ticarî adlar altında bakalit yerine kullanılmaktadır.

10.7 Vinil Bileşikleri.

(CH_2=CH·) vinil grubudur. Karbonun açıkta kalan tek elektronu diğer atom veya atom gruplarıyle ortaklaşırsa. vinil bileşikleri türer. Örneğin: $CH_2 = CH - Cl$ vinil klorür, $CH_2 = CH - C_6H_5$ (styrene) vinil - benzen gibi. Doymamış bir yapıya sahip bu vinil bileşikleri, kendi molekülleri arasında polimerizasyona uğrayarak vinil plastiklerini yaparlar. Vinil klorür moleküllerinin polimerizasyonundan ticarî adı *koroseal* olan plastik maddeler yapılmıştır. Bunlar otomobil ve uçaklardaki camların güven çerçevesinin yapılmasında, elektriksel izolâtör olarak, kemerler ve saat bilezikleri gibi daha birçok eşyanın yapılmasında kullanılır.

Bunların dışında polietilen, polipropilen metakrilat, tetraflor etilen v.b. gibi teknikte büyük önemi olan diğer plastikler de vardır.

EK BÖLÜM

KİMYA TERİMLERİ SÖZLÜĞÜ

A

Alifatik seri: Karbon iskeleti açık zincirli olan, organik bileşikler serisi.
Alkil: Doymuş hidrokarbonlardan bir hidrojen eksik olan gruplar, kökler.
Acil (asil): Organik asitlerde, karboksil grubundan fikren OH çıkarmakla geri kalan kök.
Alkoksil grubu: Alkollerde hidroksil hidrojenini fikren kaldırmakla geride kalan gruptur.
Amino: Amonyak hidrojeninden bir hidrojen noksan olan (NH_2) grubudur.
Ayrımsal damıtma: Karışımı bütün kısımlarına ayıracak şekilde yapılan damıtma, kısmî damıtma veya kısım kısım damıtma.
Alkolometre: Alkol yüzdesini ölçen araç.
Aromatik seri: Kapalı zincirli karbon iskeletinde, münavebe ile çift bağlar bulunan bileşikler serisi, kokulu sınıf.

B

Bakteri: Bitkisel tek hücreli organizma.

D

Damıtma: Herhangi bir sıvıyı k.n. da buharlaştırıp, buharlarını soğutarak tekrar elde etme işlemidir.
Damıtma balonu: Damıtma işinin yapıldığı özel cam balon.
Değerlik: Valans, bir atomun aldığı veya verdiği elektron sayısı.

E

Enerji: Kudret, bir sistemin iş yapabilme değeri.
Ergime: Katı bir maddenin ısı etkisiyle sıvı hale geçmesi.
Erime: Katı bir maddenin herhangi bir sıvı içerisinde, moleküller veya iyonlar halinde dağılması olayı. Çözünme.
Esterleşme: Alkollerle, asitlerin birleşerek ester teşkil etmesi olayıdır, asitlik ve alkol özelliklerinin birbirleri tarafından giderilmesi.
Eter: İki alkol molekülünden, bir molekül su çıkarmakla türeyen bileşiklerdir.
Evirtik: Dönüşmüş, İnvert.

F

Fenil: Benzen molekülünden bir hidrojen eksik olan grup, köktür (C_6H_5).

G

Grizu: Maden ocaklarında rastlanan patlayıcı gaz karışımı.

H

Hidroksit: Su molekülünden bir hidrojen iyonu (H^+) çıkarmakla geriye kalan -1 değerli kök (OH^-).
Hidroksil: Su molekülünden bir hidrojen atomu çıkarmakla geriye kalan ve oksijeni üzerinde ortaklanmamış bir elektron bulunan (·OH) grubu.
Homolog: Genel yapıları birbirine benzeyen.
Homolog seri: Genel yapıları benzer (homolog) maddelerin meydana getirdiği seri.
Hidroliz: Bir tuzun, suyun etkisi ile kendisini meydana getiren asit ve baza ayrılması olayı.

İ

İzomeri: Kapalı formülleri aynı, açık formülleri farklı olan maddelerin başka başka özellikler göstermesi olayı.

K

Kataliz: Katalitik etki olayıdır.
Katalizör: Katalitik etki yapan madde, katalizatör.
Katılma: İnzimam, eklenme.
Kaynama noktası: Bir sıvının kaynayabilmesi için ısıtılması gereken asgarî sıcaklık.
Karboksil: Organik asitlerde asitlik özelliği gösteren ·COOH grubu.
Kondensasyon: İki molekülün, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birbirlerine bağlanması olayı.
Karışım: Birden fazla maddenin fiziksel olarak karışması sonucu meydana gelen madde.
Konstitüsyon: Organik bir maddenin atomlarının uzaydaki diziliş şekli.

M

Mutlak: Yüzde yüz saf, absolü, salt.

N

Nitro: Nitrik asitten OH çıkarmakla geriye kalan NO_2 grubu.
Nitrolama: Bir moleküle NO_2 grubu sokma olayı.
Nötürleşme: Asitlerle, bazların birleşerek tuz teşkil etmesi olayı, asitlik ve bazlık özelliklerinin giderilmesi.

P

Polimerizasyon: Aynı cins moleküllerin, aralarında yeni bağlar teşkili ile birleşmesi.
Polimer maddeler: Çok şekilli, molekül ağırlıkları birbirlerinin tam katları olan maddeler.
Plastik madde: Uzun moleküllü kondensasyon veya katılma polimerizasyon ürünleri.

S

Sabunlaşma: Yağların hidrolizi olayı.
Sepi maddeleri: Debagat maddeleri.
Seyreltik: Eritkeni (çözeni) artırılmış eriyik.
Sübstitüsyon: İkame; bir atom veya kökün, molekülden herhangi bir atom veya kökü çıkararak açılan yere kendisinin girmesi olayı, ornatma.
Süblimleşme: Süblimasyon, katı bir maddenin buharlaştırılarak, buharlarının soğuk bir yüzeyde tekrar katı bir halde toplanması olayı.

T

Türev: Aynı bir molekülden türetilen bileşikler.

Y

Yakıt: Yakacak madde, yandığı zaman ısı veren ve bu ısısından faydalanılabilen maddeler.

ULUSLARARASI BAĞIL ATOM AĞIRLIKLARI ÇİZELGESİ

(^{12}C : 12,0000 esasına göre düzenlenmiştir.)

Elementler	Sembolü	Atom No.	Atom ağırlığı	Elementler	Sembolü	Atom No.	Atom ağırlığı
Hidrojen	H	1	1.008	İyot	I	53	126.904
Helyum	He	2	4.002	Ksenon	Xe	54	131.30
Lityum	Li	3	6.939	Sezyum	Cs	55	132.905
Berilyum	Be	4	9.012	Baryum	Ba	56	137.34
Bor	B	5	10.811	Lantanyum	La	57	138.91
Karbon	C	6	12.011	Seryum	Ce	58	140.12
Azot	N	7	14.007	Prasedyum	Pr	59	140.907
Oksijen	O	8	15.999	Neodyum	Nd	60	144.24
Flor	F	9	18.998	Promedyum	Pm	61	(145)
Neon	Ne	10	20.183	Samariyum	Sm	62	150.35
Sodyum	Na	11	22.989	Europyum	Eu	63	151.96
Magnezyum	Mg	12	24.312	Gadolonyum	Gd	64	157.25
Alüminyum	Al	13	26.981	Terbiyum	Tb	65	158.924
Silisyum	Si	14	28.086	Disprosyum	Dy	66	162.50
Fosfor	P	15	30.974	Holmiyum	Ho	67	164.930
Kükürt	S	16	32.064	Erbiyum	Er	68	167.26
Klor	Cl	17	35.453	Thulyum	Tm	69	168.934
Argon	Ar	18	39.948	Yitterbiyum	Yb	70	173.04
Potasyum	K	19	39.102	Lutetyum	Lu	71	174.97
Kalsiyum	Ca	20	40.08	Hafniyum	Hf	72	178.49
Skandiyum	Sc	21	44.956	Tantal	Ta	73	180.948
Titan	Ti	22	47.90	Tungusten	W	74	183.85
Vanadin	V	23	50.942	Rhenyum	Re	75	186.2
Krom	Cr	24	51.996	Osmiyum	Os	76	190.2
Manganez	Mn	25	54.938	İridyum	Ir	77	192.2
Demir	Fe	26	55.847	Platin	Pt	78	195.09
Kobalt	Co	27	58.933	Altın	Au	79	196.967
Nikel	Ni	28	58.71	Civa	Hg	80	200.59
Bakır	Cu	29	63.54	Talyum	Tl	81	204.37
Çinko	Zn	30	65.37	Kurşun	Pb	82	207.19
Galyum	Ga	31	69.72	Bizmut	Bi	83	208.980
Germanyum	Ge	32	72.59	Polonyum	Po	84	(210)
Arsenik	As	33	74.922	Astatin	At	85	(210)
Selenyum	Se	34	78.96	Radon	Rn	86	(222)
Brom	Br	35	79.909	Fransiyum	Fr	87	(223)
Kripton	Kr	36	83.80	Radyum	Ra	88	(226)
Rubidyum	Rb	37	85.47	Aktinyum	Ac	89	(227)
Stransiyum	Sr	38	87.62	Thoryum	Th	90	232.038
Yitriyum	Y	39	88.905	Protaktinyum	Pa	91	(231)
Zirkonyum	Zr	40	91.22	Uranyum	U	92	238.03
Niobyum	Nb	41	92.906	Neptunyum	Np	93	(237)
Molibden	Mo	42	95.94	Plutonyum	Pu	94	(242)
Teknityum	Tc	43	(99)	Amerikyum	Am	95	(243)
Ruthenyum	Ru	44	101.07	Küryum	Cm	96	(248)
Rhodyum	Rh	45	102.905	Berkelyum	Bk	97	(247)
Paladyum	Pd	46	106.4	Kaliforniyum	Cf	98	(249)
Gümüş	Ag	47	107.870	Einsteinyum	Es	99	(254)
Kadmiyum	Cd	48	112.40	Fermiyum	Fm	100	(253)
İndiyum	İn	49	114.82	Mendelyum	Md	101	(256)
Kalay	Sn	50	118.69	Nobelyum	No	102	(253)
Antimon	Sb	51	121.75	Lawrensiyum	Lw	103	(259)
Tellür	Te	52	127.60				

*] Parantez içine alınan sayılar o elementin en çok bilinen veya en dayanıklı izotopunun kütle numarasıdır.